

Zeitschrift
für
**anorganische und allgemeine
Chemie**

Begründet von GERHARD KRÜSS.

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Clausthal, B. BRAUNER-Prag, H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. CROOKES-London, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Berlin, F. A. GOOCH-New Haven, Conn., PH. A. GUYE-Genf, F. HABER-Charlottenburg, W. HEMPEL-Dresden, E. HEYN-Charlottenburg, K. A. HOFMANN-Charlottenburg, P. JANNASCH-Heidelberg, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, N. S. KURNAKOW-St. Petersburg, G. LUNGE-Zürich, F. MYLIUS-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., H. E. ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Danzig, K. SEUBERT-Hannover, T. E. THORPE-London, R. F. WEINLAND-Tübingen, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Frankfurt a. M.



Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 18. Januar 1916. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band M. 12.—. Das Schlussheft jeden Bandes, dessen Bandzahl durch 3 teilbar ist, enthält ein alphabetisches Autoren- und Sach-Register für diesen und die beiden vorausgegangenen Bände.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt).

	Seite
W. HERZ, Zur Kenntnis einiger physikalischer Eigenschaften von Elementen und einfachen Verbindungen. (13. Oktober 1915.)	1
N. L. BOWEN, Das ternäre System: Diopsid-Anorthit-Albit. Mit 13 Figuren im Text. (14. Juli 1915.)	23
FRITZ SOMMER und KURT WEISE, Studien über das Hydrazin und seine anorganischen Derivate. III. Die Sulfate des Hydrazins unter besonderer Berücksichtigung ihrer Doppelsalzbildung. (Mit Beiträgen zur Komplexchemie des Hydrazins.) Mit 2 Figuren im Text. (19. Oktober 1915.)	51
M. RÓZSA, Die quantitativ chemischen Beziehungen der Hydrothermalmetamorphose des Hauptsalzes im Staßfurter Kalisalzlager. (20. November 1915.)	92
EUGEN POSNJAK, E. T. ALLEN und H. E. MERWIN: Die Sulfide des Kupfers. Mit 6 Figuren im Text. (13. August 1915.)	95
E. RIMBACH und K. FLECK, Über Stanno- und Plumboalkalidoppelhalogenide. (21. Oktober 1915.)	139
Bericht der Internationalen Atomgewichtskommission für 1916	157

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten.

- L. HAHN und S. KYROPOULOS: Die Legierungen des Mangans mit Gold. Metall. Mitteil. aus d. Inst. f. phys. Chem. Göttingen XCII. (4. Januar 1916.)
- MAX TRAUTZ: Homogenes Gleichgewicht und Additivität der inneren Atomwärmen ($C_v - 3/2 R$) bei idealen Gasen. (10. Januar 1916.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 18. Januar 1916.

	Seite
W. HERZ, Zur Kenntnis einiger physikalischer Eigenschaften von Elementen und einfachen Verbindungen. (13. Oktober 1915.)	1
N. L. BOWEN, Das ternäre System: Diopsid-Anorthit-Albit. Mit 13 Figuren im Text. (14. Juli 1915.)	23
FRITZ SOMMER und KURT WEISE, Studien über das Hydrazin und seine anorganischen Derivate. III. Die Sulfate des Hydrazins unter besonderer Berücksichtigung ihrer Doppelsalzbildung. (Mit Beiträgen zur Komplexchemie des Hydrazins.) Mit 2 Figuren im Text. (19. Oktober 1915.)	51
M. RÓZSA, Die quantitativ chemischen Beziehungen der Hydrothermal-metamorphose des Hauptsalzes im Staßfurter Kalisalz-lager. (20. November 1915.)	92
EUGEN POSNJAK, E. T. ALLEN und H. E. MERWIN: Die Sulfide des Kupfers. Mit 6 Figuren im Text. (13. August 1915.)	95
E. RIMBACH und K. FLECK, Über Stanno- und Plumboalkalidoppelhalogenide. (21. Oktober 1915.)	139
Bericht der Internationalen Atomgewichtskommission für 1916	157

Heft 2.

Ausgegeben am 29. Februar 1916.

P. LUDWIK, Über die Härte von Metallegierungen. Mit 14 Figuren im Text. (23. Oktober 1915.)	161
ARNE WESTGREN, Methode zur Bestimmung der Häufigkeit der verschiedenen Teilchengrößen in dispersen Systemen. Mit 5 Figuren im Text. (2. Dezember 1915.)	193
PAUL NIGGLI, Die Struktur der Kristalle. Mit 3 Figuren im Text. (15. November 1915.)	207
A. W. BROWNE und O. R. OVERMAN; Die angebliche Bedeutung der salpetrigen Säure bei der Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure durch Oxydation von Hydrazin. (25. September 1915.)	217
RICHARD LORENZ, Beiträge zur Atomistik Nr. 5. Zur Lehre von den übereinstimmenden Zuständen und über die Berechnung des Volums beim absoluten Nullpunkt aus dem flüssigen Zustand. Mit 1 Figur im Text. (12. November 1915.)	240
RICHARD LORENZ, Beiträge zur Atomistik Nr. 6. Über die Berechnung der Raumerfüllung der Molekeln aus dichten Packungen nebst einigen Bemerkungen über schon bekannte Methoden. Mit 1 Figur im Text. (16. November 1915.)	255

Heft 3.

Ausgegeben am 7. März 1916.

	Seite
RICHARD LORENZ und I. POSEN, Beiträge zur Atomistik Nr. 7. Raumerfüllung und Beweglichkeit organischer Ionen. (4. Dezember 1915.)	265
RICHARD LORENZ und A. HÖCHBERG, Dichtebestimmungen an geschmolzenen Silberhaloiden. Mit 1 Figur im Text. (8. Dezember 1915.)	288
RICHARD LORENZ, A. LIEBMANN und A. HÖCHBERG, Über den Molekularzustand von geschmolzenem Chlorsilber. (8. Dezember 1915.)	301
RICHARD LORENZ und A. HÖCHBERG, Über die elektrische Leitfähigkeit von geschmolzenen Silberhaloiden. Mit 2 Figuren im Text. (8. Dezember 1915.)	305
RICHARD LORENZ und A. HÖCHBERG, Innere Reibung von geschmolzenen Silberhaloiden. Mit 3 Figuren im Text. (8. Dezember 1915.)	317

Heft 4.

Ausgegeben am 21. März 1916.

G. D. ROOS, Über die Schmelzwärme und die Bildungswärme von Metallverbindungen. Mit 5 Figuren im Text. (15. Dezember 1915.)	329
G. D. ROOS, Über das Zustandsdiagramm der Hg-Tl-Legierungen. Mit 8 Figuren im Text. (15. Dezember 1915.)	358
K. A. VESTERBERG, Über Lanthanacetat und dessen Hydrolyse. (21. Dezember 1915.)	371

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 94.

Zur Kenntnis einiger physikalischer Eigenschaften von Elementen und einfachen Verbindungen.

Von W. HERZ.

Die Systematik der Eigenschaften von Elementen und Verbindungen beruht immer auf dem periodischen System. So wunderbar die Klassifizierung des Verhaltens der Stoffe im allgemeinen nach diesem Prinzip gelingt, so ist doch andererseits die Tatsache bemerkenswert, daß bei fast allen Eigenschaften gewisse einzelne Unstimmigkeiten in der Reihenfolge auftreten, und daß das Steigen oder Fallen der Eigenschaftswerte in verschiedenen Gruppen des Systems unregelmäßig wechselt. Am meisten studiert sind diese Störungen bei den Atomgewichten selbst, und über die Umkehrung mancher Atomgewichte wie Jod-Tellur oder Argon-Kalium hat sich eine ganze Literatur gebildet. Erst durch die auf der Entwicklung der Radioaktivität begründete Auffassung über die isotopischen Elemente oder Elementplejaden — vornehmlich durch FAJANS und SODDY — ist diese letztere Erscheinung unserem Verständnis näher gerückt worden. Inwieweit andere Differenzen bei physikalischen Eigenschaften auch auf die komplexe Natur der Elemente zurückgeführt werden können, ist noch wenig diskutiert; im allgemeinen sind ja die Eigenschaften der Komponenten einer Plejade so übereinstimmend, daß Unterschiede nicht auftreten, doch werden vielleicht bei manchen Qualitäten, die direkt von der Masse abhängen, Abweichungen nachweisbar werden.¹ Für die Betrachtung der Eigenschaftsunstimmigkeiten im Sinne des periodischen Systems sind weiterhin wahrscheinlich, wenigstens soweit feste Elemente in Betracht kommen, auch die zahlreichen Untersuchungen über die Metastabilität der Metalle von größter Bedeutung, die E. COHEN mit seinen Schülern ausgeführt hat und die beweisen, daß das Auftreten mehrerer Modifikationen viel häufiger ist als man früher annahm.

Wenn auch die Tatsache gewisser Unregelmäßigkeiten im periodischen System längst wohl bekannt ist, so erscheint es viel-

¹ K. FAJANS, *Zeitschr. Elektrochem.* 20, 459.

leicht nicht ganz unnötig, eine Reihe solcher Erscheinungen einmal zusammenhängend darzustellen, da — soweit ich weiß — in den üblichen Lehrbüchern auf diese Verhältnisse nur ganz allgemein kurz hingewiesen wird, und selbst das tüchtige Buch von RUDORF¹ über das periodische System ist für diese Fälle nicht ausführlich genug. Außerdem lassen sich bei dieser Behandlung eine ganze Anzahl von Berechnungen angeben, die wenigstens zum Teil gerade für Elemente und einfache Verbindungen noch nicht bekannt sind, während ein anderer Teil der kritischen Nachprüfung bedarf.

Zuerst will ich mit der Aufzählung der normalen Siedepunkte bei 760 mm Druck beginnen; im nachfolgenden stehen unter t die Temperaturen in gewöhnlicher und unter T die Werte in absoluter Zählung.

Nullte Gruppe			Erste Gruppe			Zweite Gruppe		
	t	T		t	T		t	T
He	-268.71	4.29	Li	über 1400	1673	Zn	929.6	1202.6
Ar	-186.1	86.9	Na	877.5	1150.5	Cd	778	1051
Kr	-151.7	121.3	K	757.5	1030.5	Hg	357.25	630.25
Xe	-109.1	163.9	Rb	696	969			
			Cs	670	943			
			Vierte Gruppe					
	t	T		t	T		t	T
			Sn	2270	2543			
			Pb	1525	1798			
Fünfte Gruppe			Sechste Gruppe			Siebente Gruppe		
	t	T		t	T		t	T
N	-195.67	77.33	O	-182.8	90.2	F	-187	86
P	287.3	560.3	S	445	718	Cl	-33.6	239.4
As	616	889	Se	690	963	Br	63	336
Sb	1440	1713	Te ²	1390	1663	J	184.35	457.35
Bi	1420	1693						

Die Betrachtung dieser Zahlen lehrt, daß in jeder Gruppe entweder regelmäßiges Steigen oder Fallen der Siedepunkte stattfindet, mit einziger Ausnahme des Antimons, dessen Siedepunkt nach der neuesten Angabe von GREENWOOD³ zwischen den Siedepunkten von Arsen und Wismut liegen soll. Man findet, daß in den Gruppen der Metalloide (nullte, fünfte, sechste, siebente Gruppe) die Siedepunkte mit wachsendem Atomgewicht steigen und bei den Gruppen der Metalle (erste, zweite, vierte Gruppe) ebenso sinken. Vielleicht — falls nicht etwa Versuchsfehler vorliegen — beruht auf diesem Verhalten die ebenerwähnte Anomalie Antimon-Wismut; bei den

¹ Hamburg und Leipzig 1904.

² Bei diesem Siedepunkte fehlt die Angabe des Druckes.

³ *Proc. Roy. Soc., Ser. A.* 82, 396.

vier ersten Gliedern hat man gemäß der Metalloidnatur Zunahme der Siedepunkte; das stärkst metallische Glied der Reihe, das Wismut, zeigt entsprechend den anderen Metallfamilien ein Absinken.

Die Siedepunkte von Kupfer, Silber, Gold sind auch noch in der Literatur angegeben; ich habe sie aber hier nicht verwertet, da die von verschiedenen Autoren gemachten Siedepunktangaben untereinander so große Differenzen aufweisen, daß bei den an und für sich für die drei Metalle nicht sehr erheblichen Unterschieden ein Vergleich unmöglich scheint.

Sollen die Siedepunkte der Elemente in der Weise nebeneinander gestellt werden, wie die Atomgewichte aufeinanderfolgen, so reichen die angeführten Zahlen nur zu einer Veranschaulichung der auf der rechten und linken Seite des Systems stehenden Grundstoffe aus, während die Mittelglieder fehlen, und man hat (Siedepunkte in absoluter Zählung)

He	4.29	Li	1673	...	N	77.33	O	90.2	F	86
Ne	—	Na	1150.5	...	P	560.3	S	718	Cl	239
A	86.9	K	1030.5	...	As	889	Se	963	Br	336
Kr	121.3	Rb	969	...	Sb	1713	Te	1663	J	457.35
Xe	163.9	Cs	943	...						

Von links ausgehend steigen die Siedepunkte und erreichen wahrscheinlich in der Mitte ihr Maximum, wo die Elemente Bor, Kohlenstoff, Silicium, Titan usw. stehen, deren Siedetemperaturen nicht bestimmt sind; dann fallen die Siedepunkte wieder. Vergleichen wir jedoch die Siedepunkte der Stickstoff-Sauerstoff-Fluorreihen, so ist eine regelmäßige Periodizität nicht zu erkennen.

Außer den Siedepunkten bei Atmosphärendruck sind auch bei manchen Elementen noch die Siedepunkte bei anderen Drucken bekannt, und daraus läßt sich die Regel von RAMSAY berechnen, wonach das Verhältnis der zu gleichen Drucken gehörigen Siedepunkte in absoluter Zählung für analoge Stoffe konstant sein soll. Die annähernde Gültigkeit dieser Beziehung für einzelne Gruppen des Systems erweist die nachfolgende Übersicht:

Nullte Gruppe	T_1 bei 41000 mm	T_2 bei 760 mm	$T_1 : T_2$
A	155.6	86.9	1.790
Kr	210.5	121.3	1.735
Xe	287.75	163.9	1.756
Zweite Gruppe	T_1 bei 760 mm	T_2 bei 100 mm	$T_1 : T_2$
Zn	1202.6	1031	1.167
Cd	1051	909	1.160
Hg	630.25	533	1.182

Vierte Gruppe

	T_1 bei 760 mm	T_2 bei 258 mm	$T_1 : T_2$
Sn	2543	2373	1.071
Pb	1798	1693	1.062

Fünfte Gruppe

	T_1 bei 760 mm	T_2 bei 334 mm	$T_1 : T_2$
N	77.33	71.2	1.087
P	560.3	482	1.163
As	889	842	1.054

Sechste Gruppe

	T_1 bei 760 mm	T_2 bei 250 mm	$T_1 : T_2$
O	90.2	81	1.113
S	718	652.4	1.100

Siebente Gruppe

	T_1 bei 760 mm	T_2 bei 150 mm	$T_1 : T_2$
Cl	239.4	209	1.145
Br	336	290	1.159
J	457.35	402	1.139

Siedepunktsregelmäßigkeiten müssen ebenso wie bei den Elementen auch bei analogen Verbindungen erscheinen; in meiner Auswahl habe ich mich der Übersichtlichkeit wegen auf die Wiedergabe der Siedetemperaturen in gewöhnlicher Zählung beschränkt.

Erste Gruppe

Cu_2Cl_2	954—1032
Cu_2Br_2	861—954
Cu_2J_2	751—772

Zweite Gruppe

CaBr_2	806—812		
CaJ_2	708—719		
ZnCl_2	730	CdCl_2 861—954	$^*\text{HgCl}_2$ 303 Hg_2Cl_2 383.2
ZnBr_2	650	CdBr_2 806—812	$^*\text{HgBr}_2$ 315 Hg_2Br_2 340—350
		CdJ_2 708—719	$^*\text{HgJ}_2$ 349 Hg_2J_2 310

Dritte Gruppe

BF_3	—101	
BCl_3	17	AlCl_3 182.7
BBr_3	90.5	AlBr_3 260
BJ_3	210	AlJ_3 350

Vierte Gruppe

	PbCl_2 861—954	SnCl_2 603.25	
	PbJ_2 861—954	PbCl_2 861—954	
CHCl_3	61.2	CCl_4 76.5	
$^*\text{SiHCl}_3$	33	$^*\text{SiCl}_4$ 56.5	SiJ_4 290
GeHCl_3	72	TiCl_4 136.41	TiJ_4 über 360
		$^*\text{GeCl}_4$ 86	GeJ_4 350—400
		SnCl_4 114	$^*\text{SnJ}_4$ 295
C_2H_6	—84.1		
Si_2H_6	52	SiHF_3 —80.2	
SiCl_4	56.5	SiHCl_3 33	SiCl_4 56.5 SiBr_4 153.5 SiJ_4 290
SiBr_4	153.5	SiHBr_3 109	Si_2Cl_6 146 Si_2Br_6 ca. 240
SiJ_4	290	SiHJ_3 220	Si_3Cl_8 215
TiF_4	284	TiCl_4 136.41	TiBr_4 230 TiJ_4 über 360
$^*\text{SnF}_4$	705	SnCl_4 114	SnBr_4 201 SnJ_4 295

Fünfte Gruppe

VF_5	111.2	NbF_5	217—220	TaF_5	229.2
		NbCl_5	240.5	TaCl_5	241.6
				TaBr_5	ca. 320
		*NH_3	-33.5		
		PH_3	-86.4		
		AsH_3	-54.8		
		SbH_3	-17		
PF_3	-95	AsF_3	63		
PCl_3	75.95	AsCl_3	130.2	SbCl_3	223.5
PBr_3	172.9	AsBr_3	221	SbBr_3	280
		AsJ_3	394—414	SbJ_3	414—427
PF_5	-75	AsF_5	-53	SbF_5	149—150
PBr_5	106				
				BiCl_3	447
				BiBr_3	453

Sechste Gruppe

*OH_2	100	O_2C	-79		
SH_2	-61.8	S_2C	46.25		
SeH_2	-41				
TeH_2	0				
SOCl_2	78.8	SCl_2	59	SO_2Cl_2	69.1
SeOCl_2	179.5	TeCl_2	324	CrO_2Cl_2	115.9
*MoF_6	35	MoCl_5	268	MoOF_4	180
WF_6	19.5	WCl_5	275.6	WOF_4	185—190
UrF_6	56				

Siebente Gruppe

*FH	19.5
ClH	-82.9
BrH	-68.7
JH	-35.7

Diese Zahlen erweisen, daß bei den Siedepunkten homologer Verbindungen zahlreiche Regelmäßigkeiten auftreten, die sich in der hier gewählten Schreibweise sowohl von oben nach unten als auch von links nach rechts verfolgen lassen; doch sind allgemeine Gesetzmäßigkeiten nicht angebar. So können die Siedepunkte verschiedener Haloide eines Elements mit wachsendem Atomgewicht des Halogens steigen oder fallen, und andererseits, während SnF_4 einen höheren Kochpunkt als TiF_4 besitzt, liegt der Siedepunkt von SnCl_4 niedriger als der von TiCl_4 ; sogar die Reihenfolge der Siedepunkte von Merkuro- und Merkurihaloiden ist umgekehrt. Außerdem erscheinen innerhalb verschiedener Gruppen einzelne Unstetigkeiten, indem die Siedepunkte mancher Verbindungen herausfallen, was durch Sternchen an den Formeln angedeutet ist. Besonders auffällig ist die Siedepunktsanomalie bei HF und H_2O , was man bekanntlich durch Polymerisation dieser Flüssigkeiten im Gegensatz zu ihren Homologen zu erklären versucht hat. Inwieweit andere ähnliche Anomalien eine entsprechende Auffassung zulassen, ist nicht bekannt.

Auch für einige der hier erwähnten Verbindungen läßt sich die RAMSAYSche Regel berechnen und ihre Gültigkeit feststellen:

Zweite Gruppe

	T_1 bei 760 mm	T_2 bei 3 mm	$T_1 : T_2$
HgCl ₂	576	425	1.355
HgBr ₂	588	435	1.351
HgJ ₂	622	450	1.382

Vierte Gruppe

	T_1 bei 760 mm	T_2 bei 50 mm	$T_1 : T_2$
CCl ₄	349.5	280.5	1.245
SiCl ₄	329.5	264	1.248
GeCl ₄	359	284	1.264
SnCl ₄	387	312.6	1.238

Fünfte Gruppe

	T_1 bei 760 mm	T_2 bei 235 mm	$T_1 : T_2$
NH ₃	239.5	219	1.093
PH ₃	186.6	167	1.118

Sechste Gruppe

	T_1 bei 760 mm	T_2 bei 9120 mm	$T_1 : T_2$
OH ₂	373	461.6	0.808
SH ₂	211.2	278	0.760
SeH ₂	232	303.8	0.760
	T_1 bei 760 mm	T_2 bei 42.5 mm	$T_1 : T_2$
O ₂ C	194.8	163	1.195
S ₂ C	319.2	253	1.261

Siebente Gruppe

	T_1 bei 760 mm	T_2 bei 138 mm	$T_1 : T_2$
ClH	190.1	163	1.164
BrH	204.3	172	1.186
JH	237.3	204.5	1.159

Nach GULDBERG¹ soll der Siedepunkt in absoluter Zählung etwa zwei Drittel von der kritischen Temperatur betragen. Danach müssen dieselben Beziehungen wie bei den Siedepunkten auch bei den kritischen Temperaturen erscheinen. In der folgenden Tabelle stehen unter t_k die kritischen Temperaturen in gewöhnlicher Zählung, unter T_k die entsprechenden absoluten Werte und unter $T_s : T_k$ (T_s gleich Siedetemperaturen in absoluter Zählung) die Quotienten, welche nach GULDBERG zwei Drittel betragen sollen. In zwei Beispielen konnten auch die kritischen Drucke unter p_k beigelegt werden.

Elemente:

Nullte Gruppe	t	T_k	$T_s : T_k$	p_k
He	> -268	> 5	—	2—3
Ne	< -205	< 68	—	29
A	-117.4	155.6	0.56	52.9
Kr	- 62.5	210.5	0.58	54.3
Xe	14.7	287.7	0.58	57.2

¹ Zeitschr. phys. Chem. 5, 374.

Siebente Gruppe	t	T_k	$T_s : T_k$	p_k
Cl	146.0	419	0.58	
Br	302.2	575.2	0.58	
J	512	785	0.58	
Verbindungen:				
Vierte Gruppe	t	T_k	$T_s : T_k$	p_k
CCl ₄ . . .	285.3	558.3	0.60	
*SiCl ₄ . . .	230	503	0.65	
*TiCl ₄ . . .	358	631	0.57	
*GeCl ₄ . . .	276.9	549.9	0.65	
SnCl ₄ . . .	318.7	591.7	0.65	
Fünfte Gruppe	t	T_k	$T_s : T_k$	p_k
*NH ₃ . . .	131.0	404	0.59	
PH ₃ . . .	52.8	325.8	0.57	
PCl ₃ . . .	285.5	558.5	0.62	
AsCl ₃ . . .	356.0	629.0	0.64	
Sechste Gruppe	t	T_k	$T_s : T_k$	p_k
O ₂ C . . .	30.92	303.92	0.64	
S ₂ C . . .	271.8	544.8	0.59	
*OH ₂ . . .	374	647	0.58	217.5
SH ₂ . . .	100	373	0.56	88.7
SeH ₂ . . .	138.0	411	0.56	91.0
Siebente Gruppe	t	T_k	$T_s : T_k$	
ClH . . .	52.3	325.3	0.58	
BrH . . .	91.3	364.3	0.56	
JH . . .	150.7	423.7	0.56	
Cl ₃ P . . .	285.5	558.5	0.62	
Br ₃ P . . .	441.0	714	0.62	
Cl ₄ Si . . .	230	503	0.65	
Br ₄ Si . . .	383	656	0.65	

Die Zahlen unter $T_s : T_k$ beweisen die annähernde Richtigkeit der GULDBERGSchen Regel, die bei genauem Zutreffen 0.66 liefern müßte; in Wirklichkeit sind die Quotienten etwas kleiner.

Innerhalb jeder Gruppe steigen im allgemeinen die kritischen Temperaturen mit wachsendem Atomgewicht; nur bei NH₃ ist die kritische Temperatur höher als bei PH₃. Das H₂O fällt mit seiner kritischen Temperatur aus der Reihe, und ebenso zeigen sich Unstetigkeiten bei den Chlorverbindungen der vierten Gruppe, was ganz entsprechend auch bei den Siedepunkten zu beobachten war. Die Reihenfolgen der kritischen und Siedetemperaturen sind gleich.

In den beiden Fällen, wo die kritischen Drucke angebbar waren, wachsen diese mit größerem Atomgewicht; nur das Wasser bildet eine Ausnahme.

In naher Beziehung zu den Siedetemperaturen stehen die Ver-

dampfungswärmen; doch ist das hier vorhandene Material leider sehr gering, so daß ich nur wenige Zahlen anführen kann (λ Verdampfungswärme in Kalorien für 1 kg Substanz):

	λ		λ
Cl	67.4	OH ₂	535.77
Br	45.6	SH ₂	135.8
J	ca. 23.95	—	—
—	—	PCl ₃	51.42
ClH	105.5	AsCl ₃	44.46 (berechnet)
BrH	51.4		
JH	38.7		

Die Verdampfungswärmen fallen mit steigendem Atomgewicht. Da bekanntlich die Verdampfungswärmen den molekularen Siedepunktserhöhungen E nach der Gleichung

$$E = \frac{R T^2}{\lambda}$$

umgekehrt proportional sind, so müssen die ebullioskopischen Konstanten mit dem Atomgewicht steigen.

	E		E		E		E
Cl	1.65	ClH	0.64	OH ₂	0.52	PCl ₃	4.66
Br	5.2	BrH	1.50	SH ₂	0.63	AsCl ₃	7.25
J	11.0	JH	2.83				

Für diese Elemente und einfachen Verbindungen läßt sich die Regel von TROUTON berechnen, wonach die molekulare Verdampfungswärme λM dividiert durch die Siedetemperatur in absoluter Zählung T konstant (gleich 20–22) sein soll; die von NERNST revidierte Formel

$$\frac{\lambda M}{T} = 9.5 \log T - 0.007 T$$

schließt sich den Versuchen gut an.

	λ	M	T	$M\lambda: T$	$9.5 \log T - 0.007 T$
Cl	67.4	70.92	239.4	20.0	20.9
Br	45.6	159.84	336	21.69	21.65
ClH	105.5	36.47	190.1	20.24	20.32
BrH	51.4	80.93	204.3	20.36	20.52
JH	38.7	127.93	237.3	20.86	20.90
*OH ₂	535.77	18.016	373	25.89	21.82
SH ₂	135.8	34.09	211.2	21.92	20.60
PCl ₃	51.42	137.42	348.95	20.24	21.71

Innerhalb jeder Gruppe des periodischen Systems steigt der TROUTONSche Quotient mit dem Atomgewicht, entsprechend dem Wachsen der Siedetemperaturen, worauf von NERNST¹ eingehend

¹ Gött. Nachr. 1906, Heft 1.

Siebente Gruppe

	<i>t</i>	<i>T</i>
F	-233	40
Cl	-102	171
Br	-7.3	265.7
J	113.4	386.4

Schmelzpunktsregelmäßigkeiten sind deutlich vorhanden, doch treten auch mancherlei Unstetigkeiten auf. Innerhalb jeder Gruppe heben sich die Haupt- und Nebenreihe voneinander ab. Neigung zum Steigen der Schmelzpunkte mit wachsendem Atomgewicht besteht durchgängig bei den Metalloiden (analog wie bei den Siedepunkten) in Gruppe Null, Fünfa bei den ersten drei Gliedern, Sechsa und Sieben, während das Schmelzpunktsverhältnis von Kohlenstoff und Silicium unbestimmt bleibt. Für die metallischen Reihen läßt sich keine Grundlage für fallende oder sinkende Schmelzpunkte erkennen; man kann nur sagen, daß in den Metallreihen Eins a und Zwei b die Schmelzpunkte (ebenso wie die Siedepunkte) fallen, und daß in Gruppe Fünfa Steigen und Sinken der beiden Temperaturpunkte eine ähnliche Tendenz aufweisen; dagegen variieren die Schmelz- und Siedepunkte von Zinn und Blei in umgekehrter Richtung. Einzelne herausfallende Schmelzpunkte sind in der Zusammenstellung durch Sternchen bezeichnet.

Die Tatsache, daß die Reihenfolge der Schmelz- und Siedepunkte der Elemente im allgemeinen in gleicher Richtung verläuft, legt den Gedanken an eine bestimmte Abhängigkeit zwischen diesen beiden Größen nahe, und in der Tat ist von H. FRITZ¹ die Annahme ausgesprochen worden, daß das Verhältnis von Schmelzpunkt zu Siedepunkt in absoluter Zählung immer den Wert

$$1 : 1.2$$

$$\text{oder } 1 : 1.8 = \frac{3}{2} \cdot 1.2$$

$$\text{oder } 1 : 2.7 = \frac{3}{2} \cdot 1.8$$

haben soll; doch ist diese Angabe zweifellos unhaltbar, und auch die einfachere Vorstellung, daß der Quotient der beiden Temperaturen innerhalb einer Gruppe konstant ist oder eine einfache Reihe bildet, zeigt vielerlei Unstetigkeiten, wenn auch ein gewisser Zusammenhang unter den Quotienten nicht zu verkennen ist.

	Schmelzpunkt in absoluter Zählung	Siedepunkt	Quotient
A	85.1	86.9	1 : 1.02
Kr	104	121.3	1 : 1.17
Xe	133	163.9	1 : 1.23

¹ Monatshefte d. Chem. 13, 743.

	Schmelzpunkt in absoluter Zählung	Siedepunkt	Quotient
Na	370.5	1150.5	1: 3.10
K	335.5	1030.5	1: 3.07
Rb	311.5	969	1: 3.11
Cs.	299.5	943	1: 3.15
Zn	692.4	1202.6	1: 1.75
Cd	594.7	1051	1: 1.77
*Hg	233.56	630.25	1: 2.70
Sn	504.83	2543	1: 5.03
*Pb	600.43	1798	1: 2.99
N	62.48	77.33	1: 1.24
P	317	560.3	1: 1.77
As	903.71	1713	1: 1.90
*Bi.	544.5	1693	1: 3.11
O	46	90.2	1: 1.96
S	392	718	1: 1.83
Se.	490	963	1: 1.96
*Te	728	1663	1: 2.29
*F	40	86	1: 2.15
Cl.	171	239	1: 1.40
Br	265.7	336	1: 1.27
J	386.4	457.35	1: 1.18

Infolge der auf Seite 6 besprochenen Regel von GULDBERG, wonach der Siedepunkt etwa zwei drittel der kritischen Temperatur beträgt, ist es selbstverständlich, daß eine ähnliche Zusammengehörigkeit wie zwischen Siede- und Schmelzpunkt auch zwischen Schmelzpunkt und kritischer Temperatur besteht. Von CLARKE¹ ist die Forderung ausgesprochen worden, daß der Quotient aus kritischer und Schmelztemperatur in absoluter Zählung konstant sein soll. Leider ist unsere Kenntnis von den kritischen Temperaturen der Elemente so begrenzt, daß die Prüfung nur in zwei Reihen möglich ist, wo aber keine Konstanz, sondern einmal ein leicht steigender und einmal ein leicht fallender Gang erscheint.

	Kritische Temperatur in absoluter Zählung	Schmelzpunkt	Quotient
A	155.6	85.1	1.83
Kr	210.5	104	2.03
Xe	287.7	133	2.16
Cl.	419	171	2.45
Br	575.2	265.7	2.16
J	785	386.4	2.03

¹ Amer. Chem. J. 18, 618.

Um diese CLARKESche Beziehung auch für einige Verbindungen berechnen zu können, gebe ich die folgende Zusammenstellung, wo die Schmelzpunkte in gewöhnlicher (t) und absoluter (T) Zählung und die kritischen Temperaturen (T_k) aufgeführt sind.

Vierte Gruppe	t	T	T_k	Quotient
CCl_4	-23.77	249.23	558.3	2.24
* SiCl_4	-89	184	503	2.73
TiCl_4	-25	248	631	2.54
* SnCl_4	-33	240	591.7	2.46
Fünfte Gruppe	t	T	T_k	Quotient
NH_3	-75.5	197.5	404	2.04
PH_3	-132.5	140.5	325.8	2.32
PCl_3	-111.8	161.2	558.5	3.46*
AsCl_3	-18	255	629	2.46
Sechste Gruppe	t	T	T_k	Quotient
* OH_2	0	273	647	2.37
SH_2	-82.9	190.1	373	1.96
SeH_2	-68	205	411	2.02
O_2C	-56.5	216.5	303.92	1.40
S_2C	-112.8	160.2	544.8	3.40*
Siebente Gruppe	t	T	T_k	Quotient
ClH	-111.3	161.7	325.3	2.01
BrH	-87.9	185.1	364.3	1.96
JH	-51.3	221.7	423.7	1.91
Cl_3P	-111.8	161.2	558.5	3.46
Br_3P	-41.5	231.5	714	3.08
Cl_4Si	-89	184	503	2.73
Br_4Si	+5	278	656	2.36

Die Siedepunkte und kritischen Temperaturen dieser Verbindungen zeigen im allgemeinen einen regelmäßigen Verlauf. In den meisten Fällen steigen beide Größen mit dem Molekelgewicht; ein Sinken der zwei Werte haben wir nur bei NH_3 — PH_3 , während bei O_2C — S_2C die Siedepunkte fallen und die kritischen Temperaturen wachsen. Unstetigkeiten erscheinen bei den Chloriden der vierten Gruppe und in der sechsten Gruppe beim Wasser, welche Verbindungen entsprechend auch Anomalien bei den Siedepunkten aufweisen, ein Verhalten, das vielleicht auf besondere molekulare Bedingungen deutet.

Die berechneten CLARKESchen Quotienten liefern zweifellos einen gewissen Zusammenhang; nur in den Fällen PCl_3 — AsCl_3 und O_2C — S_2C versagt die Regel.

Den eben angeführten Schmelzpunkten möchte ich noch die

einiger Metallverbindungen anreihen, die wiederum dartun, daß in den Gruppen des periodischen Systems regelmäßige Tendenzen vorhanden sind, daß aber zahlreiche Ausnahmen die Existenz einer eindeutigen Beziehung verhindern. Die Schmelzpunkte sind nur in gewöhnlicher Zählung angeführt.

LiF . . . 801	LiCl . . . 600	LiBr . . . 547	LiJ . . . 453
NaF . . . 992.2	NaCl . . . 800	NaBr . . . 765	NaJ . . . 667.5
KF . . . 885	KCl . . . 800	KBr . . . 745.5	KJ . . . 677.3
RbF . . . 753	RbCl . . . 710	RbBr . . . 683	RbJ . . . 642
	CsCl . . . 646		CsJ . . . 621
LiNO ₃ . . . 264		Li ₂ SO ₄ . . . 854	
NaNO ₃ . . . 310.5	NaOH . . . 318.4	Na ₂ SO ₄ . . . 884	
KNO ₃ . . . 337	KOH . . . 360.4	K ₂ SO ₄ . . . 1066.1	
RbNO ₃ . . . —	RbOH . . . 301	Rb ₂ SO ₄ . . . 1074	
CsNO ₃ . . . 414	CsOH . . . 272	Cs ₂ SO ₄ . . . 1019	
	Cu ₂ F ₂ . . . 908	AgF . . . 435	
	Cu ₂ Cl ₂ . . . 434	AgCl . . . 450	
	Cu ₂ Br ₂ . . . 484	AgBr . . . 427	
	Cu ₂ J ₂ . . . 601	AgJ . . . 530	
	BeCl ₂ . . . 601	BeBr ₂ . . . 601	BeJ ₂ . . . 510
MgF ₂ . . . 908	MgCl ₂ . . . 708	MgBr ₂ . . . 695	
CaF ₂ . . . 1330	CaCl ₂ . . . 780	CaBr ₂ . . . 760	CaJ ₂ . . . 740
SrF ₂ . . . 902	SrCl ₂ . . . 854	SrBr ₂ . . . 630	SrJ ₂ . . . 507
BaF ₂ . . . 1280	BaCl ₂ . . . 960	BaBr ₂ . . . 880	BaJ ₂ . . . 740

Eine sehr gute Regelmäßigkeit ergibt sich bei der Zusammenstellung der Schmelzwärmen von Elementen und Verbindungen. Ganz allgemein nimmt die Schmelzwärme (pro Kilogramm Substanz) mit wachsendem Atomgewicht ab.

Schmelzwärmen der Elemente.

Erste Gruppe			
Na	31.7	Cu	43
K	15.7	Ag	21.1
Zweite Gruppe		Dritte Gruppe	
Zn	28.1	Ga	19.1
Cd	13.7	Tl	7.2
Hg	2.84		
Siebente Gruppe		Achte Gruppe	
Cl	22.96	Pd	36.3
Br	16.18	Pt	27.2
J	11.7 (totale Schmelzwärme)		

Schmelzwärmen von Verbindungen.

Erste Gruppe		Zweite Gruppe		Fünfte Gruppe	
LiNO ₃ . . .	88.5	NaOH . . .	40.0	CaCl ₂ . . .	54.6
NaNO ₃ . . .	62.97	KOH . . .	28.6	*SrCl ₂ . . .	25.6
KNO ₃ . . .	47.37	RbOH . . .	15.8	BaCl ₂ . . .	27.8
		CsOH . . .	10.7		
Siebente Gruppe					
Cl ₂ Pb . . .	18.5	ClTi . . .	16.6	ClAg . . .	21.3
Br ₂ Pb . . .	12.34	BrTi . . .	12.7	BrAg . . .	12.6
J ₂ Pb . . .	11.50				

Ausnahmen bilden nur SrCl_2 und SbBr_3 , bei denen aber vielleicht Wassergehalt oder Zersetzlichkeit die Ursache der — zahlenmäßig geringen — Anomalie sein können.

Diese umgekehrte Proportionalität zwischen Atomgewicht und Schmelzwärme legt den Gedanken nahe, daß vielleicht gemäß dem Gesetz von DULONG und PETIT die Produkte von Atomgewicht und Schmelzwärme einen konstanten Wert annehmen; aber das ist nicht der Fall. Selbst innerhalb jeder Gruppe des periodischen Systems zeigen diese Produkte einen Gang, der mit steigendem Atomgewicht wächst oder fällt. Diese Produkte betragen abgerundet:

Na 730	Zn 1840	Ga 1330	Sn 1700
K 610	Cd 1540	Tl 1470	Pb 1130
	Hg 570		
Cu 2740		Cl 810	Pd 3760
Ag 2300		Br 1300	Pt 5310
		J 1490 ¹	

Bisher wurden die Schmelzpunkte der Elemente nur innerhalb der senkrecht stehenden Familien verglichen; die Betrachtung der Horizontalreihen liefert (Schmelzpunkte in absoluter Zählung):

Li 459	Be >960	B sehr hoch	C sehr hoch	N 62.48	O 46	F 40
Na 370.5	Mg 923	Al 931	Si 1698	P 317	*S 392	Cl 171
A 85.1	K 335.5	Ca 1053	—	Ti 2073	As 1073	Se 490
Kr 104	Rb 3115	Sr 1073	—	—	Sb 903.71	Br 265.2
					Te 728	J 386.4

Es ist eine deutliche Periodizität vorhanden, indem die Schmelzpunkte von links anfangend steigen, in der Mitte ihr Maximum erreichen und dann wieder fallen; doch kommen auch hier Anomalien vor, wie die verkehrt laufenden Werte bei Phosphor und Schwefel zeigen.

Bei einem Vergleich anderer Eigenschaften der Elemente und homologer Verbindungen ergibt sich als allgemeine Schwierigkeit der Umstand, daß das Verhalten eines Stoffes erheblich von den äußeren Bedingungen, speziell der Temperatur abhängig ist, und daß die Auswahl einer Temperatur, wo die Stoffe in übereinstimmenden Zuständen vorliegen, Schwierigkeiten bereitet. Dazu kommt noch, daß die Eigenschaften der Stoffe meist nur bei irgendeiner, durch die Zufälligkeit der Versuchsanordnung gegebenen Temperatur bestimmt sind. Erfolgreich wird man erst dann in die besonderen Gesetzmäßigkeiten des periodischen Systems eindringen können, wenn diese Unzulänglichkeit beseitigt und das studierte Tatsachenmaterial unter wirklich vergleichbaren äußeren Umständen in

¹ Nicht eigentlich vergleichbar, da hier die totale Schmelzwärme benutzt ist.

weitestem Umfange bekannt ist. Für die großartige Einfachheit der vorhandenen Beziehungen spricht es, daß trotz aller Mängel viele Eigenschaften nach dem System sich direkt vergleichen lassen, und ich möchte diese Regelmäßigkeiten noch durch einige Tabellen hervorheben, die im allgemeinen bei der Anführung des periodischen Systems in den Lehrbüchern nicht immer betont werden.

Am günstigsten für den Vergleich steht es mit dem Brechungsvermögen, da man bei diesem durch die bekannten Formeln von LORENTZ und LORENZ $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ oder GLADSTONE und DALE $\frac{n-1}{d}$, wo n der Brechungsquotient und d die Dichte bedeuten, eine Funktion von n besitzt, die von der Temperatur unabhängig ist. GLADSTONE¹ hat 1896 die Atomrefraktionen der Elemente zusammengestellt, indem er diese nach dem LANDOLTSchen Gesetz der Additivität der Molekularrefraktion aus den Brechungen der Verbindungen berechnete. Seitdem ist aber eine ganze Zahl neuer Bestimmungen veröffentlicht worden, welche den Vergleich direkter Messungen gestatten und mit Auswahl von mir gesammelt sind. Unter t ist bei dieser Aufzählung stets die Temperatur in gewöhnlicher Zählung, unter λ die Wellenlänge, unter d die Dichte und unter n der Brechungsexponent angegeben.

Brechungsvermögen flüssiger Elemente.

Fünfte Gruppe	t	λ	n	d	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	$\frac{n-1}{d}$	Atomgew.
N . . .	-190	0.589	1.205	0.7851	0.167		2.33
P . . .	44	0.656	2.050	1.814	0.284		8.83
Sechste Gruppe							
O . . .	-181	0.589	1.221	1.1181	0.126		2.01
S . . .	110	0.589	1.929	1.8114	0.263		8.40
Siebente Gruppe							
Cl . . .	14	0.589	1.367	1.4273	0.157		5.59
Br . . .	?	0.589	1.661	3.120	0.118		6.77

Mit steigendem Atomgewicht wachsen in jeder Reihe die Brechungskoeffizienten und die daraus berechneten, in der letzten Kolumne stehenden Atomrefraktionen.

Im allgemeinen trifft man das gleiche Verhalten auch bei flüssigen Verbindungen wieder, wo aber einzelne Unregelmäßigkeiten erscheinen, die durch Sternchen hervorgehoben sind. Ich habe mich im folgenden auf die Wiedergabe der Berechnungsexponenten beschränkt.

¹ *Proc. Roy. Soc. London* **66**, 140.

Vierte Gruppe	t	λ	n
CCl_4	15	0.434	1.483
* SiCl_4	20	0.434	1.424
SnCl_4	20	0.434	1.537
Fünfte Gruppe	t	λ	n
NH_3	16.5	0.589	1.325
* PH_3	17.5	0.589	1.317
PCl_3	14	0.434	1.535
AsCl_3	14	0.434	1.625
Sechste Gruppe	t	λ	n
SO_2Cl_2	12.4	0.589	1.444
CrO_2Cl_2	23	0.589	1.524
Siebente Gruppe	t	λ	n
Cl_3B	5.7	0.486	1.428
Br_3B	6.3	0.486	1.553
Cl_3P	14	0.434	1.535
Br_3P	25	0.434	1.733
ClH	10.5	0.589	1.254
BrH	10	0.589	1.325
JH	12	0.589	1.466

Abweichungen von dem gleichzeitigen Steigen der Atomgewichte und Berechnungsquotienten finden sich in der vierten Gruppe und in der fünften bei Ammoniak und Phosphorwasserstoff, wo vorher Anomalien auch für andere Eigenschaften aufgefunden worden sind.

Brechungsexponenten von gasförmigen Elementen bei 0° gegen den luftleeren Raum.

Nullte Gruppe	λ	n	Produkt
He	0.579	1.0000349	
Ne	0.579	671	1.92 . 349
Ar	0.578	2803	8.02 . 349
Kr	0.579	4276	12.25 . 349
Xe	0.579	6970	20 . 349
Siebente Gruppe	λ	n	Produkt
F	0.589	1,000195	
Cl	0.589	773	3.98 . 195
Br	0.589	1132	5.8 . 195
J	?	1920	9.85 . 195

Auch hier entspricht innerhalb jeder Gruppe dem Steigen des Atomgewichts eine Vergrößerung des Brechungsexponenten.

Von CUTHBERTSON und PRIDEAUX¹ stammt die Angabe, daß bei Elementen derselben Gruppe des periodischen Systems die Werte $n - 1$ in einem ganzzahligen Verhältnis zueinander stehen.

¹ *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A.* 76, 426.

Eine sehr angenäherte Beziehung derart ist auch in der Tat vorhanden, wie die angegebenen Produkte erweisen.

Auch bei gasförmigen Verbindungen steigen die Brechungs-
exponenten mit den Atomgewichten ($t = 0$) innerhalb jeder Gruppe.

Fünfte Gruppe	λ	n
NH ₃	0.589	1.000379
PH ₃	?	789
Sechste Gruppe	λ	n
OH ₂	0.589	1.000249
SH ₂	0.589	623
O ₂ C	0.589	1.000449
S ₂ C	0.589	1478
Siebente Gruppe	λ	n
ClH	0.589	1.000447
BrH	0.589	573
JH	0.589	911
ClCH ₃	0.589	1.000870
BrCH ₃	0.589	964
JCH ₃	0.589	1265

Dieselbe Regelmäßigkeit zeigt sich auch bei den folgenden Werten für Gase bei 0°, wo die Größe n_0 aus dem beobachteten n nach der Gleichung

$$\frac{n_0 - 1}{n - 2} = \frac{\text{normale Dichte}}{\text{beobachtete Dampfdichte}}$$

berechnet worden ist. Die Wellenlänge beträgt immer 0.589.

Zweite Gruppe	n_0	Fünfte Gruppe	n_0	Sechste Gruppe	n_0
Zn	1.002060	P	1.001212	S	1.001111
Cd	1.002675	As	1.001550	Se	1.001565
*Hg	1.001866			Te	1.002495

Hierbei fällt das Quecksilber heraus.

Den Schluß mögen einige Berechnungsquotienten der *D*-Linie von Lösungen machen, die in einer Konzentration von 10% und bei 17.5° untersucht worden sind.

n	n	n
NaCl . . . 1.34963	NaBr . . . 1.34672	NaJ . . . 1.34758
KCl . . . 1.34598	KBr . . . 1.34480	KJ . . . 1.34612
n	n	n
NaNO ₃ . . 1.34393	NaOH . . 1.35755	MgCl ₂ . . 1.35703
KNO ₃ . . 1.34212	KOH . . 1.35151	CaCl ₂ . . 1.35589
		SrCl ₂ . . 1.35051
		BaCl ₂ . . 1.34553

Mit steigendem Atomgewicht sinken die n -Werte bei den Lösungen, also gerade umgekehrt wie es bei den reinen Flüssigkeiten und Gasen der Fall war.

In naher Beziehung zu den Brechungsexponenten stehen die Dielektrizitätskonstanten, für deren Regelmäßigkeiten verschiedene Reihen angeführt werden können.

Von Elementgruppen kommen die nachstehenden Dielektrizitätskonstanten ϵ in Betracht, die mit steigendem Atomgewicht wachsen.

Sechste Gruppe	λ	t	ϵ	Aggregatzustand
O	∞	- 182	1.491	flüssig
S	∞	nahe beim Siedep.	3.42	flüssig
Se	∞	?	6.13	glasig
Siebente Gruppe	λ	t	ϵ	Aggregatzustand
Cl	∞	- 60	2.150	flüssig
Br	∞	1	4.6	flüssig

Bei Verbindungen findet mit steigendem Atomgewicht meist ein Sinken, manchmal aber auch ein Steigen der Dielektrizitätskonstanten statt.

Erste Gruppe	λ		ϵ	Aggregatzustand
NaCl	∞		6.29	fest
KCl	∞		4.94	fest
NaNO ₃	∞		5.18	fest
KNO ₃	∞		2.56	fest
Zweite Gruppe	λ	t	ϵ	Aggregatzustand
SrSO ₄	75	—	11.3	fest
BaSO ₄	75	—	10.2	fest
Vierte Gruppe	λ	t	ϵ	Aggregatzustand
CCl ₄	73	17	2.18	flüssig
SiCl ₄	80	16	2.40	flüssig
SnCl ₄	84	22	3.2	flüssig
Fünfte Gruppe	λ	t	ϵ	Aggregatzustand
NH ₃	72	- 50	22.7	flüssig
PH ₃	72	- 50	2.6	flüssig
AsH ₃	72	- 50	2.58	flüssig
SbH ₃	72	- 50	2.58	flüssig
Sechste Gruppe	λ	t	ϵ	Aggregatzustand
OH ₂	∞	18	81.1	flüssig
SH ₂	∞	10	5.93	flüssig
SO ₂ Cl ₂	73	25	8.5	flüssig
CrO ₂ Cl ₂	73	20	2.6	flüssig

Siebente Gruppe	λ	t	ϵ	Aggregatzustand
ClH	84	-90	8.85	flüssig
BrH	84	-80	6.29	flüssig
JH	84	-50	2.88	flüssig
Cl ₃ P	80	18	3.72	flüssig
Br ₃ P	80	20	3.88	flüssig
J ₃ P	80	ca. 65	4.12	flüssig
J ₃ P	80	20	3.66	fest
Cl ₃ As	80	17	12.6	flüssig
Br ₃ As	80	35	8.83	flüssig
J ₃ As	80	ca. 150	7.0	flüssig
Cl ₃ As	80	-50	3.6	fest
Br ₃ As	80	20	3.33	fest
J ₃ As*	80	18	5.38	fest
Cl ₃ Sb	84	75	33.2	flüssig
Br ₃ Sb	80	ca. 100	20.9	flüssig
J ₃ Sb	80	ca. 175	13.9	flüssig
Cl ₃ Sb	84	18	5.4	fest
Br ₃ Sb	80	20	5.05	fest
J ₃ Sb*	80	20	9.1	fest

Werden die Haloide von Phosphor, Arsen und Antimon in Abwandlung dieser drei Elemente zusammengestellt, so ist die Reihenfolge:

in flüssigem Zustande

ϵ	ϵ	ϵ
PCl ₃ . . . 3.72	PBr ₃ . . . 3.88	PJ ₃ . . . 4.12
AsCl ₃ . . . 12.6	AsBr ₃ . . . 8.83	AsJ ₃ . . . 7.0
SbCl ₃ . . . 33.2	SbBr ₃ . . . 20.9	SbJ ₃ . . . 13.9

in festem Zustande

ϵ	ϵ	ϵ
AsCl ₃ . . . 3.6	AsBr ₃ . . . 3.33	PJ ₃ . . . 3.66
SbCl ₃ . . . 5.4	SbBr ₃ . . . 5.05	AsJ ₃ . . . 5.38
		SbJ ₃ . . . 9.1

Ausnahmen bilden nur die festen Formen von AsJ₃ und SbJ₃ an den durch Sternchen bezeichneten Stellen.

Eine sehr gute Regelmäßigkeit liefern weiterhin die Diffusionskoeffizienten, welche Metalle, die zu 0.1%igem Amalgam gelöst sind, gegen Quecksilber zeigen; die entsprechende Tabelle ist ohne weiteres verständlich.

Erste Gruppe

	t	d
Li	8.2	0.66 ccm/Tag
Na	9.6	0.64
K	10.5	0.53
Rb	7.3	0.46
Cs	7.3	0.45

Zweite Gruppe

	<i>t</i>	<i>d</i>
Ca	10.2	0.54
*Sr	9.4	0.47
Ba	7.8	0.52
Zn	15.0	2.09
Cd	15.0	1.56

Vierte Gruppe

	<i>t</i>	<i>d</i>
Sn	10.7	1.53
Pb	9.4	1.50

Die Diffusionskoeffizienten nehmen mit steigendem Atomgewicht ab, nur bei Strontium-Barium findet sich eine Anomalie. — So regelmäßig der Gang der Diffusionskoeffizienten erscheint, so ist andererseits hervorzuheben, daß diese Koeffizienten keineswegs vom Atomgewicht allein abhängen, wie beispielsweise die Tatsache erweist, daß Kalium mit dem Atomgewicht 39 und Baryum mit dem Atomgewicht 137 nahezu den gleichen Diffusionskoeffizienten besitzen; wahrscheinlich hat hier die Bildung von Metall-Quecksilberverbindungen¹ wesentliche Bedeutung.

Über Löslichkeitsregelmäßigkeiten von Salzen nach dem periodischen System liegt ein großes Tatsachenmaterial vor; dagegen sind naturgemäß Angaben über die Löslichkeit der Elemente selbst nur wenig bekannt. Im großen ganzen kann es sich dabei nur um die Absorptionskoeffizienten gasförmiger Elemente handeln, von denen mir folgende Werte zur Verfügung stehen:

Absorptionskoeffizienten gasförmiger Elemente in Wasser

Nullte Gruppe

	bei 0°	bei 50°
He	0.01500*	0.01404
Ne	0.0114	0.0313*
A	0.053	0.02567
Kr	0.1249	0.0813
Xe	0.2189	0.0868

Siebente Gruppe

Cl	4.61	1.204
Br	60.5	6.5

Die Absorptionskoeffizienten steigen mit dem Atomgewicht, doch tritt eine Unstetigkeit bei Helium oder Neon auf. Da die Löslichkeit des Neons — entgegen dem Verhalten der meisten Gase —

¹ BECKMANN und LIESCHE, *Z. anorg. Chem.* **89**, 171.

mit wachsender Temperatur zunimmt, liegt die erwähnte Anomalie bei verschiedenen Temperaturen entweder bei diesem oder beim Helium.

Daß sich schließlich auch Eigenschaften, die dem Gedankenkreise des Chemikers im allgemeinen ferner liegen, nach den Atomgewichten ordnen lassen, ist durch das Beispiel der Schallgeschwindigkeiten c bekannt, wofür die nachstehenden Werte anzugeben sind:

Erste Gruppe

	t	c (m pro Sekunde)	Aggregatzustand
Cu	10^0	3665.9	fest
Ag	10^0	2674.4	fest
Au	10^0	2112.2 ¹	fest

Zweite Gruppe

	t	c (m pro Sekunde)	Aggregatzustand
Zn	13	3680.9	fest
Cd	?	2306.6	fest
Hg	360	208.1	gasförmig

Vierte Gruppe

	t	c (m pro Sekunde)	Aggregatzustand
Sn	13	2490.3	fest
Pb	15—20	1227.4	fest

Siebente Gruppe

	t	c (m pro Sekunde)	Aggregatzustand
Cl	0	206.4	gasförmig
Br	0	135.0	gasförmig
J	0	107.7	gasförmig

Die Schallgeschwindigkeiten sinken mit wachsendem Atomgewicht und ebenso mit steigenden Molekelgewichten bei den analogen Verbindungen:

	t	c (m pro Sekunde)	Aggregatzustand
OH ₂	0	401	gasförmig
SH ₂	0	289.27	gasförmig
O ₂ C	0	261.6	gasförmig
S ₂ C	0	189.90	gasförmig

Nach FRITZ² soll das Produkt aus Atomgewicht und Schallgeschwindigkeit konstant sein, und das trifft auch in der Tat für die folgenden festen Elemente annähernd zu:

¹ Der Wert schwankt nach der mechanischen Vorgeschichte des Metalls.

² *Monatsh. d. Chem.* **13**, 743.

Cu	3665.9 .	63.57 =	233500
Ag	2674.4 .	107.88 =	288000
Zn	3680.9 .	65.37 =	241000
Cd	2306.6 .	112.40 =	260000
Sn	2490.3 .	119.0 =	296000
Pb	1227.4 .	207.1 =	253500

Bei den gasförmigen Elementen treten andere Werte auf, die ebenso wie bei den gasförmigen Verbindungen mit wachsendem Atom- oder Molekelgewicht steigen.

Pharmazeutisches Institut der Universität Breslau, 11. Oktober 1915.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Oktober 1915.

**Mitteilungen aus dem Laboratorium für Geophysik der
Carnegie-Institution in Washington, Nr. 26.**

Das ternäre System: Diopsid-Anorthit-Albit.

Von N. L. BOWEN.¹

Mit 13 Figuren im Text.

Einleitung.

Basalt kann im wesentlichen aus Labradorit und monoklinem Pyroxen bestehen, und wenn man die Natur des Plagioklases als bestimmenden Faktor betrachtet, so kann man ein Gemisch von Andesin und monoklinem Pyroxen als Diorit bezeichnen, wenngleich gewöhnlich die Diorite eher Hornblende als Pyroxen enthalten. Im wesentlichen können dann die Gemische von Diopsid mit den Plagioklasen, deren thermisches Verhalten in der vorliegenden Arbeit beschrieben wird, als basaltisch, dioritisch usw. betrachtet werden, je nach der Natur des Plagioklases. Die Gemische sind jedoch nur Basalt, Diorit usw. in ihrer einfachsten Form, denn der Pyroxen ist reiner Diopsid von theoretischer Zusammensetzung und der Plagioklas reiner Kalk-Natron-Feldspat, frei von Kali. Ich habe demnach die Gemische am Schlusse dieser Abhandlung als haplo-basaltisch und haplodioritisch² bezeichnet. Es ist anzunehmen, daß die künstlichen Gemische den basaltischen und anderen Magmen hinreichend nahe verwandt sind, um erhebliche Aufklärung über die Kristallisation dieser natürlichen Gemische liefern zu können.

Wenngleich fünf Oxyde, Silicium-2-oxyd, Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd, Calciumoxyd und Natriumoxyd, an der Zusammensetzung der untersuchten Gemische beteiligt sind, so können doch alle auftretenden Phasen quantitativ durch die drei Komponenten Albit, Anorthit und Diopsid ausgedrückt werden. Vom Standpunkte der Phasenregel bilden dann die untersuchten Gemische das ternäre System: Diopsid-Anorthit-Albit.

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

² Aus dem griechischen *επλόος* = einfach.

Arbeitsweise.

Bei der Untersuchung des Gleichgewichtes der verschiedenen Gemische kam ausschließlich das Abschreckverfahren zur Anwendung. Es werden hierbei durch die plötzliche Abkühlung die bei gemessener Ofentemperatur vorhandenen Phasen festgehalten, so daß sie später nach Belieben unter dem Mikroskop geprüft werden können. Die Flüssigkeit verwandelt sich in Glas, die Kristalle bleiben als solche vorhanden und lassen ihre unterscheidenden Eigenschaften erkennen, so daß die bei irgendeiner gewünschten Temperatur vorhandenen Phasen leicht bestimmt werden können. Die Erreichung des Gleichgewichtes wird sichergestellt durch eine hinreichend lange Erhitzungsdauer bei konstanter Temperatur.

Der Abschreckungsapparat wurde mit den folgenden Fixpunkten geeicht: Schmelzpunkt von Gold = 1062.6° , von Li_2SiO_3 = 1201° , von Diopsid = 1391.5° , von Anorthit = 1550° . Zur Herstellung der Gemische benutzte man die folgenden Stoffe: Natriumkarbonat, bei 300° getrocknet, Aluminiumoxyd, gereinigt durch Kochen mit Ammoniumchloridlösung; Magnesiumoxyd, hergestellt durch Glühen des gefällten Karbonats bis zur Gewichtskonstanz; besonders hergestelltes Calciumkarbonat und endlich Silicium-2-oxyd in Form von gepulvertem Quarz, der durch Erhitzen mit Salzsäure gereinigt war.

Optische Eigenschaften der Kristallphasen.

Die bei dieser Untersuchung erhaltenen Kristalle waren fast durchweg sehr klein, so daß keine genauen Messungen ihrer optischen Eigenschaften ausgeführt werden konnten.

Es war nur notwendig, solche Eigenschaften zu bestimmen, die die Unterscheidung des Diopsides von Plagioklas ermöglichen.

Der Diopsid trat gewöhnlich in gedrungenen Kristallen mit prismatischer Verlängerung und starker Doppelbrechung auf. Die Plagioklase hatten ausgesprochen tafelförmige Entwicklung parallel 010; die Platten waren oft so dünn, daß ihre Doppelbrechung bei Betrachtung senkrecht zu ihrer Ebene (rhombischer Umriß) kaum zu erkennen war, während sie bei Betrachtung von der Kante (nadelförmiger Umriß) deutlich ausgesprochen schien.

Die Brechungsindizes der Plagioklase waren gewöhnlich von denen der Gläser, in welchen sie eingebettet waren, nicht sehr verschieden, während die Indizes des Diopsides immer deutlich höher lagen. In den albitreichen Gemischen waren die Kristalle immer

sehr klein und die Indizes der Plagioklaskristalle waren beträchtlich höher als die der Gläser. Die Plagioklaskristalle dieser Gemische ließen sich jedoch leicht vom Diopsid durch ihre kleinen Auslöschungswinkel und negative Elongation unterscheiden, während Diopsid Auslöschungswinkel bis 38° zeigt, und die Schnitte mit geringer Auslöschung positive Elongation besitzen.

Die binären Systeme.

Es war notwendig, zuerst die drei binären Systeme zu untersuchen, nämlich: Anorthit-Albit, Anorthit-Diopsid und Albit-Diopsid; die hierbei erzielten Ergebnisse sollen zuerst mitgeteilt werden.

Anorthit-Albit.

Das System Anorthit-Albit ist bereits früher¹ untersucht worden und wegen der Einzelheiten kann deswegen auf die ursprüngliche

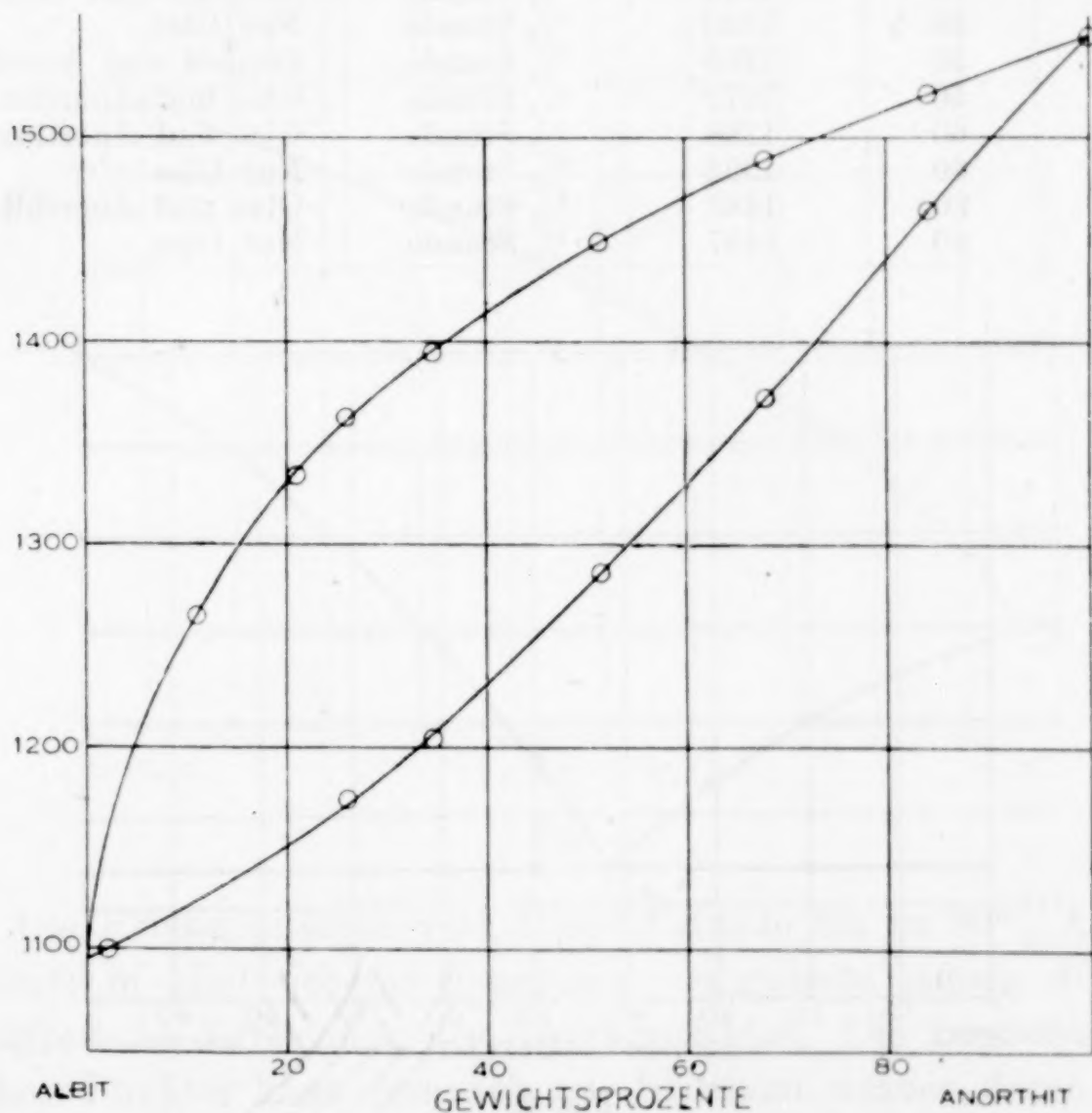


Fig. 1.

Arbeit verwiesen werden. Das Gleichgewichtsdiagramm ist in Fig. 1 dargestellt.

¹ N. L. BOWEN, *Z. anorg. Chem.* **82** (1913), 283.

Diopsid-Anorthit.

Das System Diopsid-Anorthit ist ein gewöhnliches eutektisches System mit einem eutektischen Punkt bei 1270° und 42% Anorthit. Als Beschreibung genügt die Darstellung des Gleichgewichtsdiagrammes in Fig. 2. Die Abschreckbestimmungen sind in Tabelle 1 mitgeteilt.

Tabelle 1.

Zusammensetzung		Temperatur	Zeitdauer	Ergebnis
Diopsid	Anorthit			
80	20	1348	1/2 Stunde	Glas und Diopsid
80	20	1352	1/2 Stunde	Nur Glas
60	40	1275	1/2 Stunde	Glas und Diopsid
60	40	1280	1/2 Stunde	Nur Glas
60	40	1272	1/2 Stunde	Glas und Diopsid
60	40	1268	1/2 Stunde	Diopsid und Anorthit
50	50	1326	1/2 Stunde	Anorthit und Glas
50	50	1330	1/2 Stunde	Nur Glas
50	50	1268	1/2 Stunde	Diopsid und Anorthit
50	50	1272	1/2 Stunde	Glas und Anorthit
40	60	1388	1/2 Stunde	Glas und Anorthit
40	60	1392	1/2 Stunde	Nur Glas
20	80	1483	1/2 Stunde	Glas und Anorthit
20	80	1487	1/2 Stunde	Nur Glas

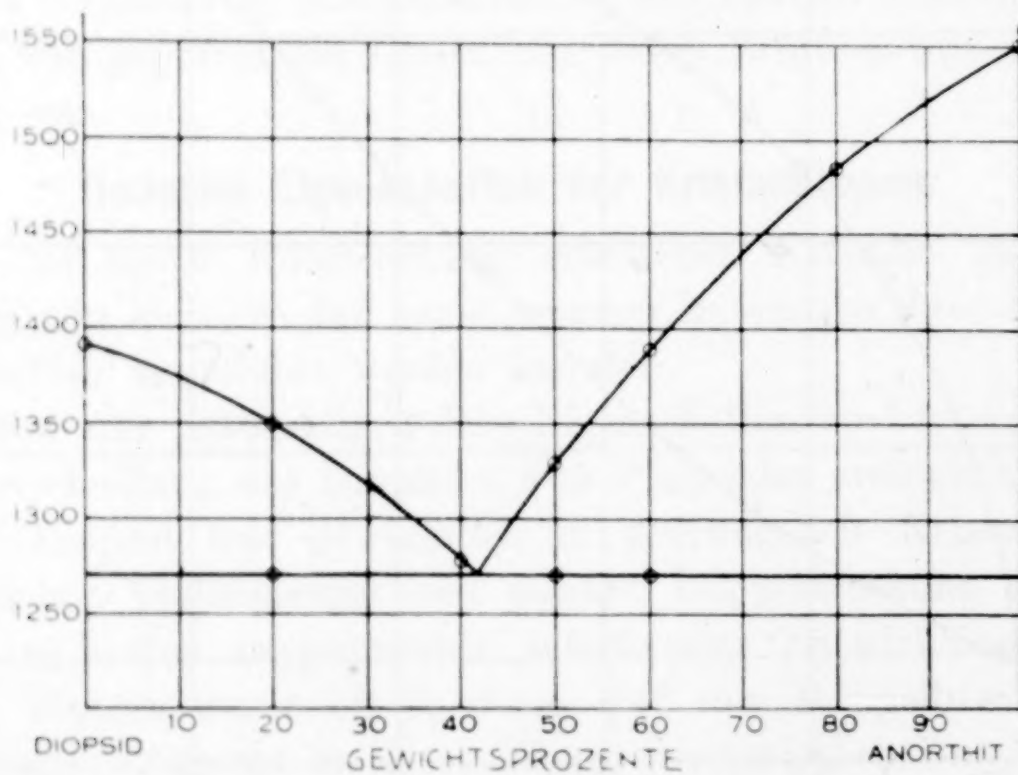


Fig. 2.

Diopsid-Albit.

Das System Diopsid-Albit hat gleichfalls eutektischen Charakter. Bei ihm liegt in ausgesprochener Weise der eutektische Punkt in der Nähe der niedrig schmelzenden Komponente, und in dieser

Beziehung ist es dem Paar Silber-Blei unter den Metallen ähnlich. Das Gleichgewichtsdiagramm ist in Fig. 3 dargestellt und die Abschreckungsbestimmungen sind in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2.

Zusammensetzung		Temperatur	Zeitdauer	Ergebnis
Diopsid	Albit			
75	25	1337	1 Stunde	Glas und Diopsid
75	25	1342	1 Stunde	Nur Glas
50	50	1283	1 Stunde	Glas und Diopsid
50	50	1287	1 Stunde	Nur Glas
25	75	1208	1 Stunde	Glas und Diopsid
25	75	1212	1 Stunde	Nur Glas
10	90	1142	1 Stunde	Glas und Diopsid
10	90	1147	1 Stunde	Nur Glas

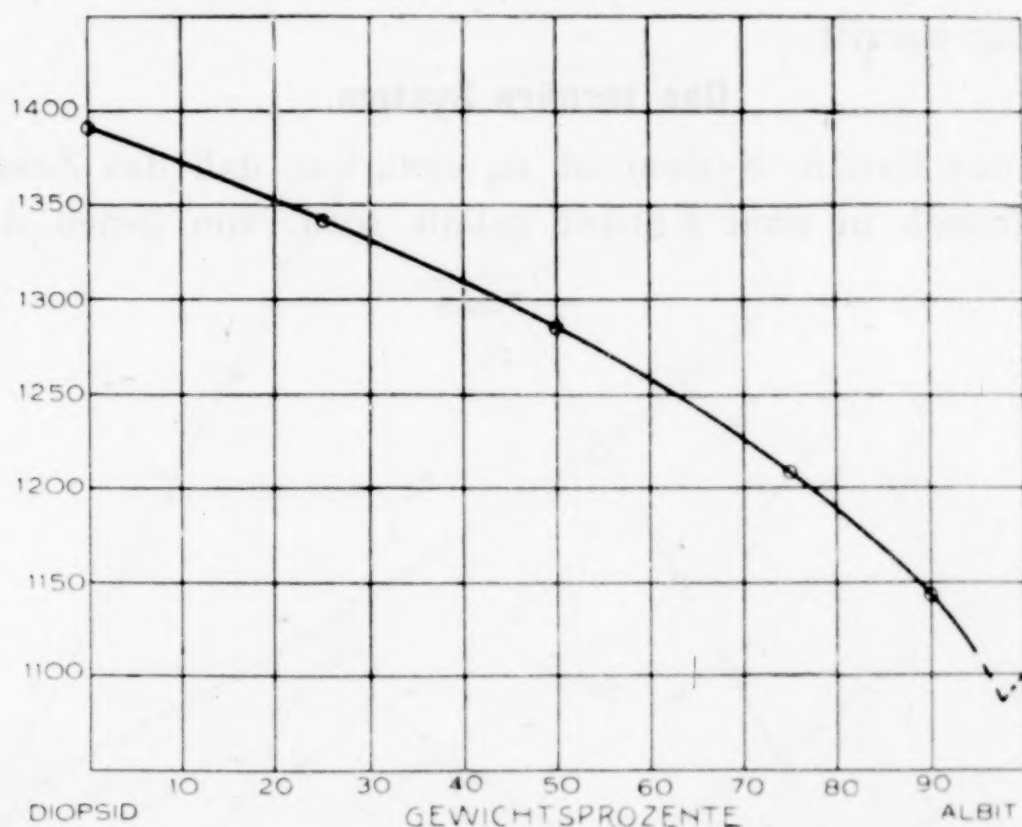


Fig. 3.

Die Flüssigkeitslinie vom Diopsid wurde bis zu 90% Albit bestimmt; in albitreicheren Gemischen verhinderte jedoch die große Zähigkeit die Erreichung des Gleichgewichtes. Die Lage des eutektischen Punktes kann demnach nur bestimmt werden durch Extrapolation der Flüssigkeitslinie; es ist jedoch klar, daß er nahe beim Albit liegen muß, wahrscheinlich bei 97% Albit. Die Temperatur des eutektischen Punktes liegt nicht weit unter dem Schmelzpunkt von Albit, wahrscheinlich bei 1085°; bei dieser Temperatur ließen sich deutliche Spuren von Schmelzung in einem feingepulverten

Gemisch von kristallisiertem Diopsid und Albit von Amelia County erkennen. Die angegebene Lage des eutektischen Punktes beruht nicht vollständig auf Extrapolation der Diopsid-Flüssigkeitslinie, sondern sie wird bestätigt durch die Gestalt der Schmelzfläche im ternären System.

Eine rasche Zunahme der Konvexität der Flüssigkeitslinie von Diopsid bei ihrer Annäherung an Albit erscheint notwendig, um sie unter den Schmelzpunkt von diesem herunterzuführen. Diese Zunahme hat bereits bei dem zuletzt bestimmten Punkt (90% Albit) begonnen und ist theoretisch eine allgemeine Eigenschaft aller Flüssigkeitslinien bei ihrer Annäherung an die andere Komponente.¹ Wir sind gewöhnt, die eutektischen Punkte in einer mittleren Lage zu finden, so daß die Flüssigkeitslinie durch Begegnung mit der anderen Flüssigkeitslinie endet, bevor sie in die Gegend der stärkeren Krümmung eintritt.

Das ternäre System.

Für das ternäre System ist zu erwarten, daß das Zusammensetzungsdreieck in zwei Felder geteilt wird, von denen das eine

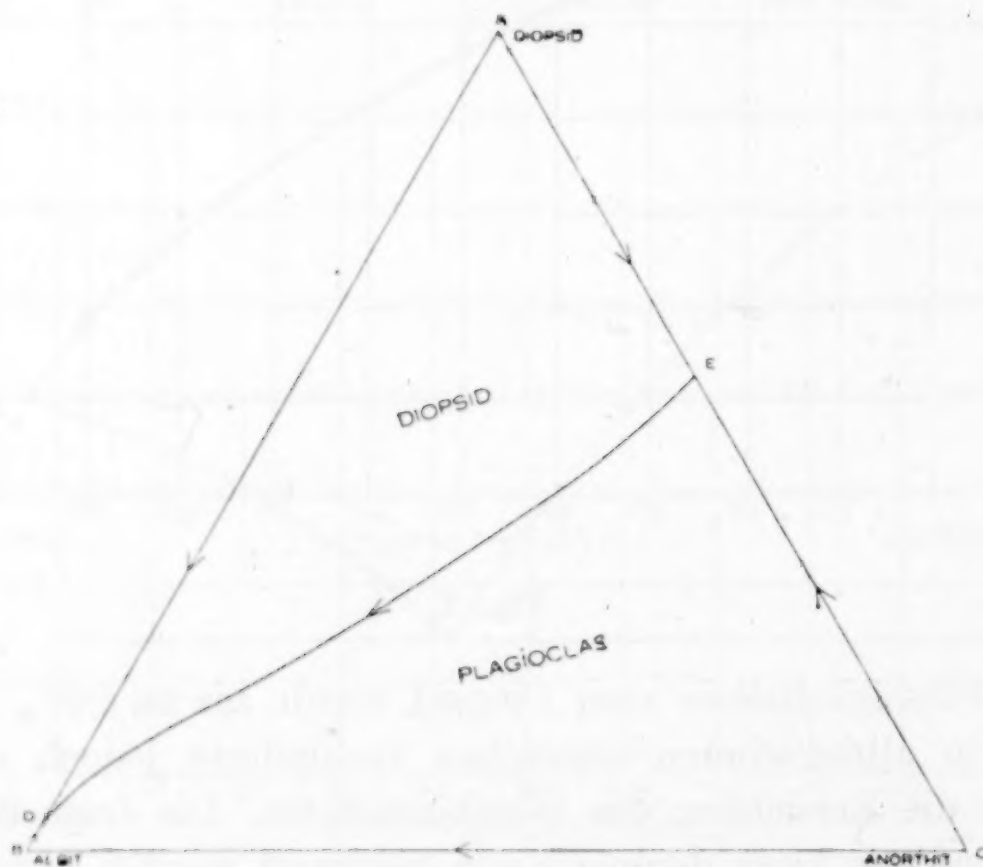


Fig. 4.

alle Punkte enthält, die die Zusammensetzung der Flüssigkeiten darstellen, welche im Gleichgewicht mit Plagioklaskristallen auf-

¹ ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte II, 275, Fig. 103.

treten können, während auf dem anderen die Zusammensetzungen aller Flüssigkeiten liegen, die mit Diopsid im Gleichgewicht sind. Voraussichtlich sollte nur eine Grenzkurve vorhanden sein, die diese Felder trennt, und die Zusammensetzung aller Flüssigkeiten angibt, die mit Plagioklas und Diopsid gleichzeitig im Gleichgewicht sein können. Diese Verhältnisse sind auch in der Tat gefunden worden; sie werden in Fig. 4 dargestellt. Das Feld *AED* enthält die Punkte, die die Zusammensetzung aller Flüssigkeiten darstellen, welche im Gleichgewicht (oder gesättigt an) Diopsid sein können, während *DECB* das entsprechende Feld für die Plagioklase ist.

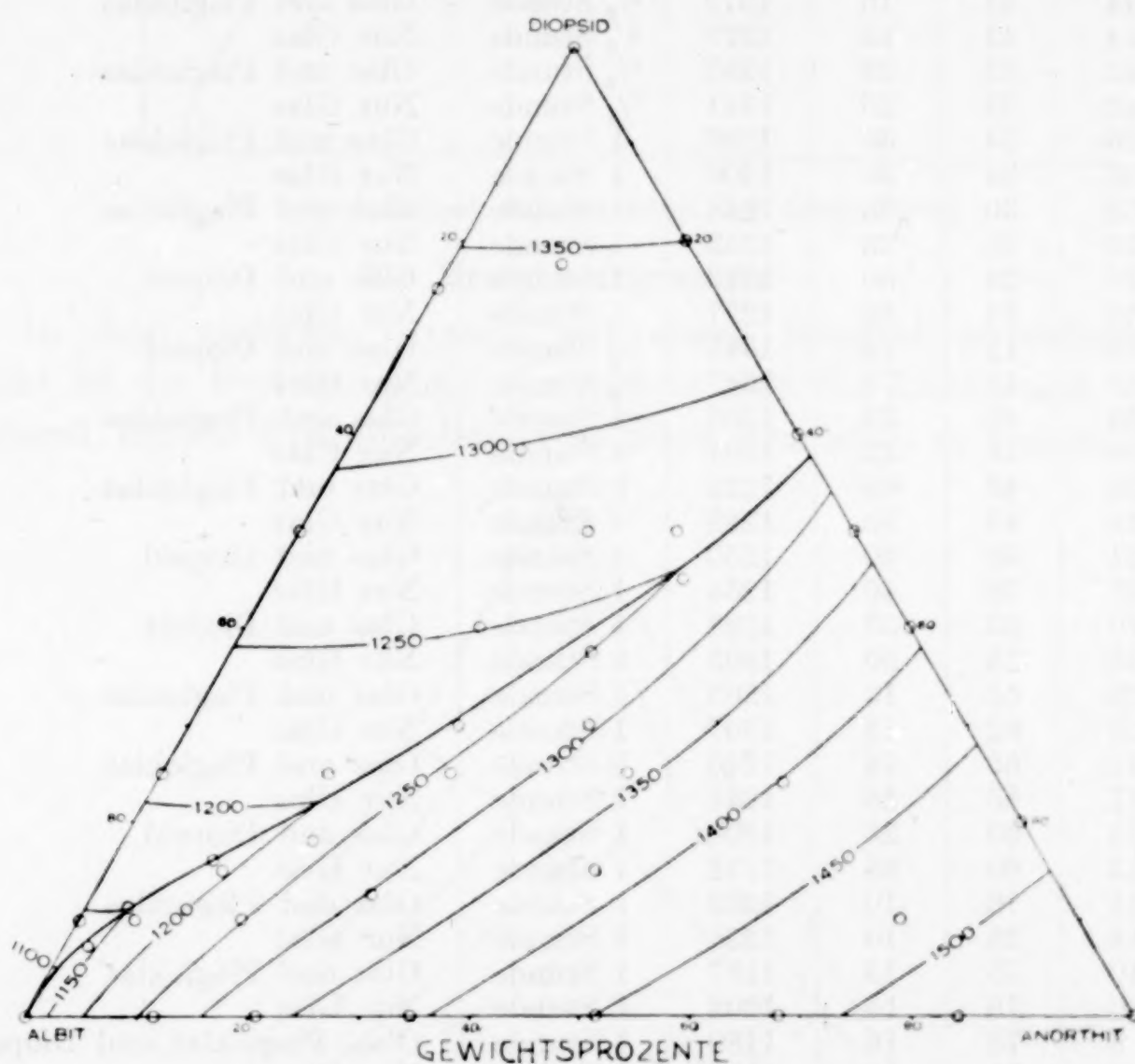


Fig. 5. Isothermen.

Durch die Isothermen können wir auch die Temperaturen darstellen, bei denen die verschiedenen Flüssigkeiten gerade mit einer der beiden festen Phasen gesättigt sind (Temperaturen beginnender Kristallisation), und dieses ist in Fig. 5 geschehen. Die Abschreckergebnisse, durch die die Festlegung der Isothermen und der Grenzkurven ermöglicht wurde, sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Zusammensetzung			Temperatur	Zeitdauer	Ergebnis
Anorthit	Albit	Diopsid			
74	16	10	1484	1/2 Stunde	Nur Glas
74	16	10	1479	1/2 Stunde	Glas und Plagioklas
56	20	24	1402	1/2 Stunde	Glas und Plagioklas
56	20	24	1405	1/2 Stunde	Nur Glas
37	18	45	1255	1 Stunde	Glas und Plagioklas
37	18	45	1259	1 Stunde	Nur Glas
34	16	50	1265	1 Stunde	Glas und Diopsid
34	16	50	1269	1 Stunde	Nur Glas
44	41	15	1372	1/2 Stunde	Glas und Plagioklas
44	41	15	1377	1/2 Stunde	Nur Glas
42	33	25	1337	1/2 Stunde	Glas und Plagioklas
42	33	25	1341	1/2 Stunde	Nur Glas
36	34	30	1296	1 Stunde	Glas und Plagioklas
36	34	30	1300	1 Stunde	Nur Glas
32	30	38	1248	1 Stunde	Glas und Plagioklas
32	30	38	1253	1 Stunde	Nur Glas
26	24	50	1273	1 Stunde	Glas und Diopsid
26	24	50	1277	1 Stunde	Nur Glas
10	12	78	1343	1/2 Stunde	Glas und Diopsid
10	12	78	1347	1/2 Stunde	Nur Glas
26	49	25	1256	1 Stunde	Glas und Plagioklas
26	49	25	1261	1 Stunde	Nur Glas
24	46	30	1222	1 Stunde	Glas und Plagioklas
24	46	30	1226	1 Stunde	Nur Glas
21	39	40	1250	1 Stunde	Glas und Diopsid
21	39	40	1254	1 Stunde	Nur Glas
16	25	59	1298	1 Stunde	Glas und Diopsid
16	25	59	1302	1 Stunde	Nur Glas
25	62	13	1303	1 Stunde	Glas und Plagioklas
25	62	13	1307	1 Stunde	Nur Glas
17	65	18	1240	1 Stunde	Glas und Plagioklas
17	65	18	1244	1 Stunde	Nur Glas
15	60	25	1208	1 Stunde	Glas und Diopsid
15	60	25	1212	1 Stunde	Nur Glas
14	76	10	1252	1 Stunde	Glas und Plagioklas
14	76	10	1255	1 Stunde	Nur Glas
10	75	15	1197	1 Stunde	Glas und Plagioklas
10	75	15	1202	1 Stunde	Nur Glas
9	75	16	1180	1 Stunde	Glas, Plagioklas und Diopsid
9	75	16	1183	1 Stunde	Nur Glas
5	85	10	1175	1 Stunde	Glas und Plagioklas
5	85	10	1180	1 Stunde	Nur Glas
4	85	11	1150	1 Stunde	Glas, Plagioklas und Diopsid
4	85	11	1155	1 Stunde	Nur Glas

Fig. 5 kann betrachtet werden als eine Projektion eines räumlichen Modelles der Schmelzflächen, die die Sättigungstemperatur (Beginn der Kristallisation) für die verschiedenen Zusammensetzungen darstellen; die Temperatur ist senkrecht und die Zusammensetzung wagerecht in Dreieckskoordinaten angegeben. Ein

senkrechter Schnitt durch ein solches Modell in der Richtung der Grenzkurve ist in Fig. 6 dargestellt.

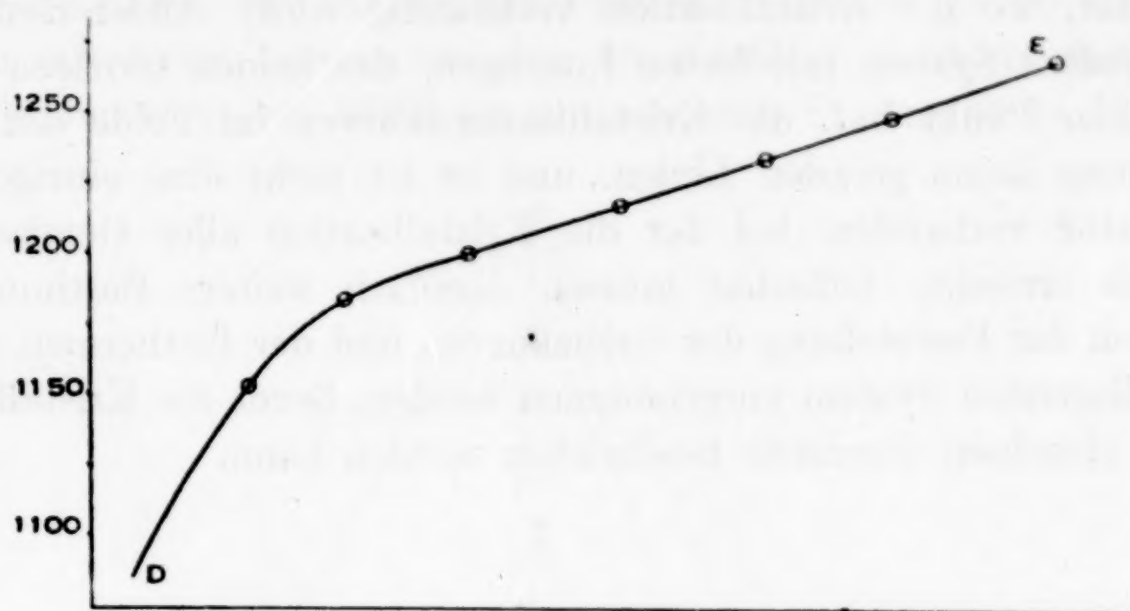


Fig. 6. Senkrechter Schnitt nach der Grenzkurve.

Die Dreiphasengrenzen.

In dem einfachen System mit einem ternären eutektischen Punkt ist die Festlegung der Grenzkurve und der Isothermen ausreichend, um die Kristallisation eines jeden Gemisches zu bestimmen.

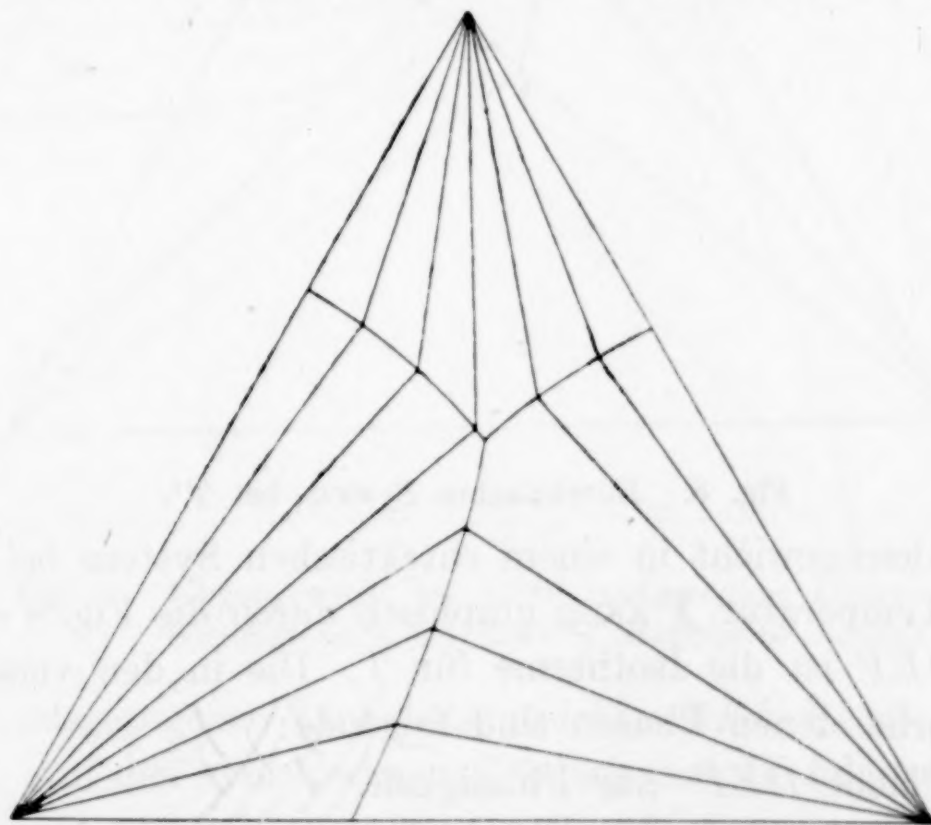


Fig. 7. Kristallisationskurven eines eutektischen Systems.

Die Kristallisationslinien (welche die Änderung der Zusammensetzung der Flüssigkeit erkennen lassen) sind in jedem Feld gerade Linien, die von dem Punkt der Zusammensetzung der reinen Komponente ausstrahlen (vgl. Fig. 7). Die Zusammensetzung der Flüssig-

keit ändert sich auf einer dieser geraden Linien, bis sie eine Grenzkurve trifft, und folgt dann dieser bis zum ternären eutektischen Punkt, wo die Kristallisation vollständig wird. Andererseits sind in jedem System mit festen Lösungen, das keinen ternären eutektischen Punkt hat, die Kristallisationskurven im Felde der festen Lösung keine geraden Linien, und es ist nicht eine einzige Temperatur vorhanden, bei der die Kristallisation aller Gemische ihr Ende erreicht. Offenbar müssen demnach weitere Bestimmungen neben der Feststellung der Grenzkurven und der Isothermen in dem vorliegenden System vorgenommen werden, bevor die Kristallisation der einzelnen Gemische beschrieben werden kann.

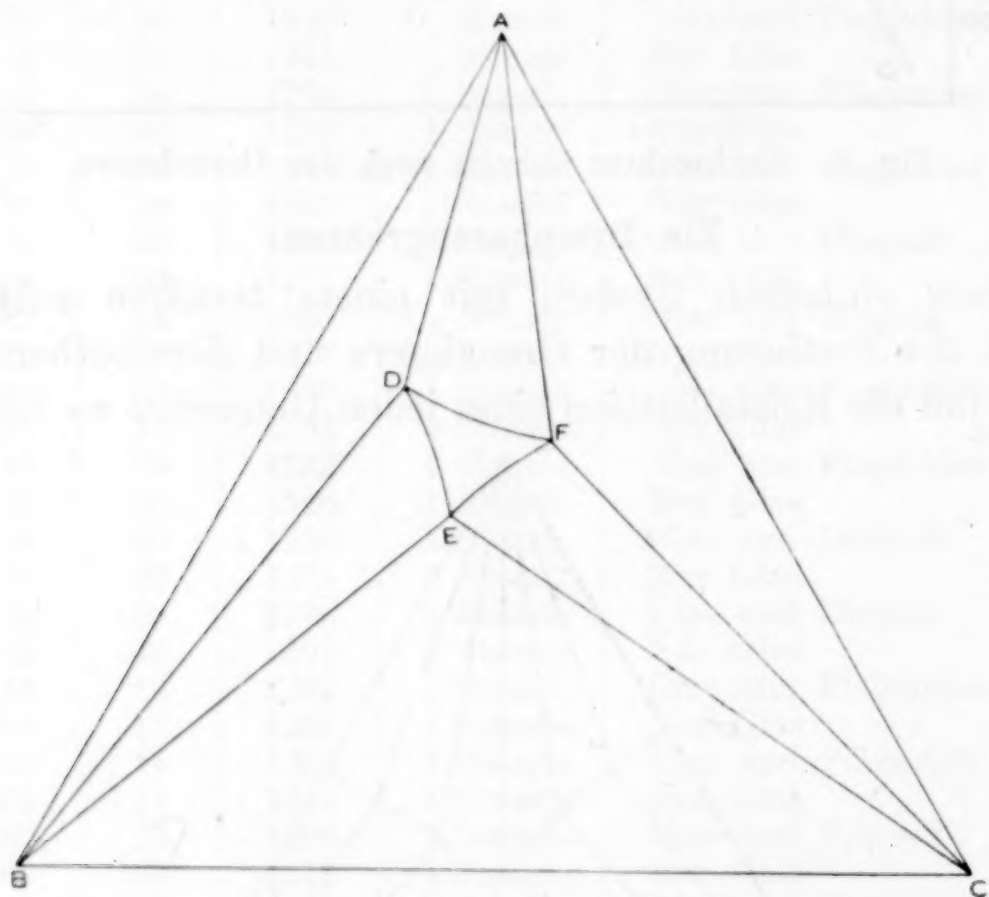


Fig. 8. Eutektisches System bei T° .

Das Gleichgewicht in einem eutektischen System bei einer bestimmten Temperatur T kann graphisch durch die Fig. 8 dargestellt werden. DEF ist die Isotherme für T . Die in den verschiedenen Flächen vorhandenen Phasen sind folgende:

In Fläche DEF nur Flüssigkeit.

„	„	ADB	Flüssigkeit D , festes A und festes B .
„	„	DBE	„ $D-E$ und festes B .
„	„	EBC	„ E , festes B und festes C .
„	„	EFC	„ $E-F$ und festes C .
„	„	FAC	„ F , festes C und festes A .
„	„	FAD	„ $D-F$ und festes A .

Die Festlegung der Isotherme DEF ergibt augenscheinlich alle diese Beziehungen, da alle anderen Linien nur gerade Linien sind, die D , E , F mit den Ecken des Dreiecks verbinden. — In einem System mit fester Lösung ist aber die Sachlage nicht so einfach. Das Gleichgewicht bei 1230° im untersuchten System ist in Fig. 9

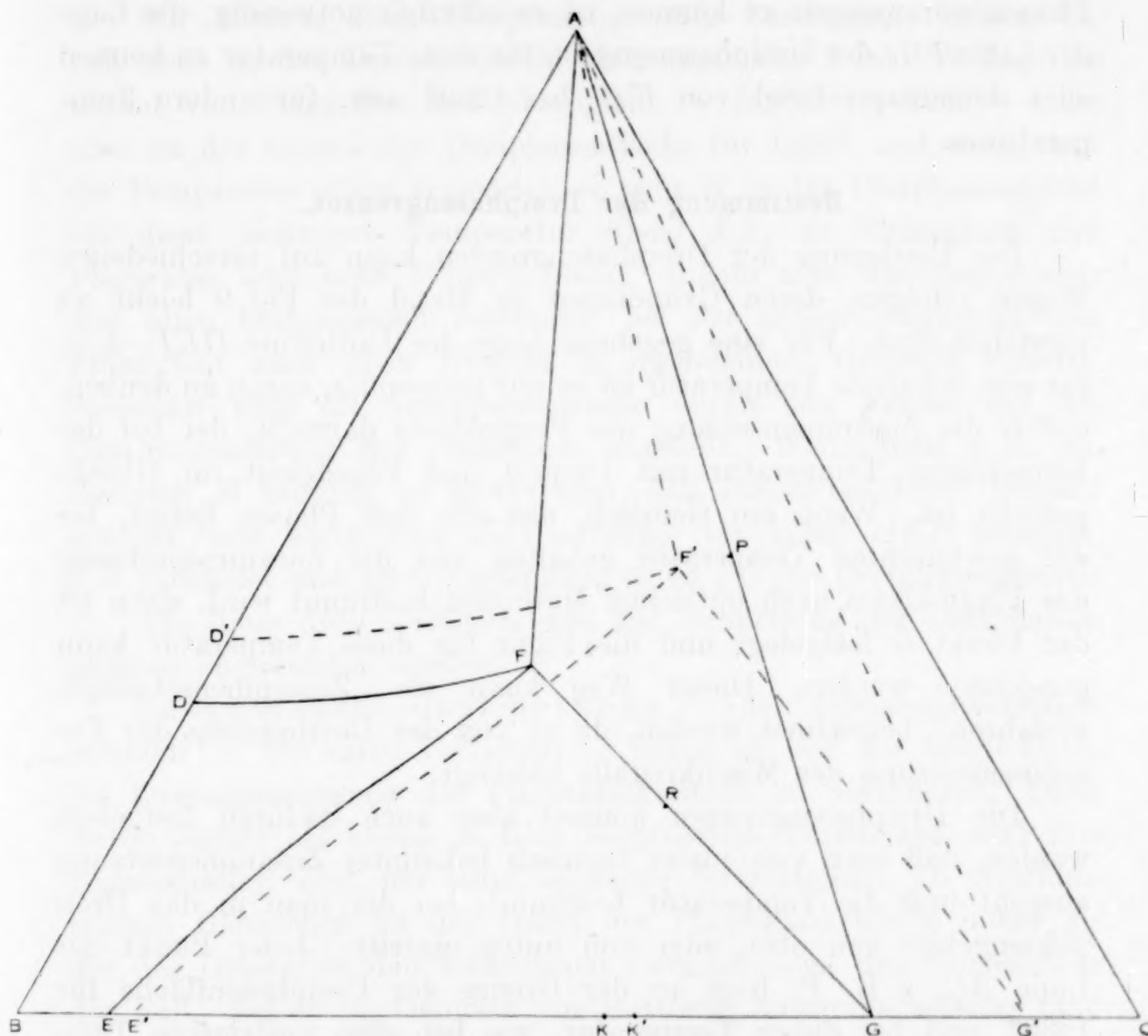


Fig. 9. Gleichgewicht bei 1230° (ausgezogene Linien).
Gleichgewicht bei 1250° (gestrichelte Linien).

durch die ausgezogenen Linien dargestellt. DFE ist die Isotherme bei 1230° . Auf den verschiedenen Flächen sind die folgenden Phasen vorhanden:

Fläche $DFEB$ nur Flüssigkeit.

„ EFG Flüssigkeit $E-F$ und Plagioklas $K-G$.

„ ADF „ $D-F$ und Diopsid.

„ AFG „ F , Plagioklas G und Diopsid.

„ AGC Plagioklas $G-C$ und Diopsid.

Die Linie FG , die das Dreiphasenfeld AFG begrenzt, ist „Dreiphasengrenze“¹ genannt worden. AF und AG begrenzen gleichfalls das Dreiphasenfeld, aber sie sind nur Linien, die von A ausgehen und ihre Lage ist vollkommen bestimmt durch die Punkte FG . Um die bei 1230° in einem gegebenen Gemisch vorhandenen Phasen voraussagen zu können, ist es offenbar notwendig, die Lage der Linie FG , der Dreiphasengrenze, für diese Temperatur zu kennen oder dementsprechend von $F'G'$ bei 1250° usw. für andere Temperaturen.

Bestimmung der Dreiphasengrenzen.

Die Festlegung der Dreiphasengrenzen kann auf verschiedenen Wegen erfolgen, deren Grundlagen an Hand der Fig. 9 leicht zu verstehen sind. Für eine gegebene Lage der Isotherme DEF , d. h. für eine bekannte Temperatur ist es nur notwendig, daran zu denken, daß G die Zusammensetzung des Plagioklases darstellt, der bei der betrachteten Temperatur mit Diopsid und Flüssigkeit im Gleichgewicht ist. Wenn ein Gemisch, das alle drei Phasen liefert, bei der gewünschten Temperatur gehalten und die Zusammensetzung des Plagioklases nach optischen Methoden bestimmt wird, dann ist der Punkt G festgelegt und die Figur für diese Temperatur kann gezeichnet werden. Dieser Weg kann als „Zusammensetzungsverfahren“ bezeichnet werden, da er von der Bestimmung der Zusammensetzung der Mischkristalle abhängt.

Die Dreiphasengrenzen können aber auch dadurch festgelegt werden, daß man von einem Gemisch bekannter Zusammensetzung ausgeht und die Temperatur bestimmt, bei der man in das Dreiphasengebiet von oben oder von unten eintritt. Jeder Punkt der Linie AG , z. B. P , liegt an der Grenze der Dreiphasenfläche für 1230° , und bei dieser Temperatur, wie bei allen niedrigeren Temperaturen, besteht an dieser Stelle das Gemisch vollständig aus Plagioklas und Diopsid; wenn aber die Temperatur nur ein wenig gesteigert wird, so tritt der Punkt in das Dreiphasengebiet für diese höhere Temperatur ein (da P im Dreiphasengebiet für 1250° $AF'G'$ liegt), d. h. zu den bereits vorhandenen Phasen tritt noch Flüssigkeit. Eine Dreiphasengrenze kann demnach festgelegt werden, indem man die Temperatur des Schmelzbeginnes für irgendein Gemisch ermittelt. Wenn also an irgendeinem Gemisch von Diopsid

¹ N. L. BOWEN, Das ternäre System: Diopsid-Forsterit-Silicium-2-oxyd. *Z. anorg. Chem.* 90 (1914), 20.

und Plagioklas der Zusammensetzung G die Temperatur des Schmelzbeginnes bestimmt wird, so wird man sie bei 1230° finden. Wenn die Isotherme DEF für 1230° , wie sie vorher bestimmt wurde, gezogen wird, dann ist die Verbindungslinie FG die Dreiphasengrenze für 1230° .

Wir können auch Dreiphasengrenzen bestimmen, indem wir von oben in das Dreiphasenfeld eintreten. Der Punkt R liegt im Gebiet von Plagioklas und Flüssigkeit — $E'F'G'$ bei 1250° —, ist aber an der Grenze der Dreiphasenfläche für 1230° , und wenn man die Temperatur etwas erniedrigt, so geht er in das Dreiphasengebiet für diese niedrigere Temperatur über, d. h. zu Flüssigkeit und Plagioklas tritt noch Diopsid hinzu. Indem man die Temperatur von oben herkommend bestimmt, bei der neben Plagioklas und Flüssigkeit auch noch Diopsid in irgendeinem Gemisch auftritt, bestimmt man die Dreiphasengrenze durch den Punkt, der die Zusammensetzung des Gemisches darstellt. Wenn man z. B. ein Gemisch R benutzt, so findet man, daß zuerst bei 1230° Diopsid auftritt, und wenn man die Isotherme für 1230° DEF zeichnet, FR verbindet und bis G verlängert, so ist FG die Dreiphasengrenze.

Alle diese drei Verfahren sind zur Ermittlung der Dreiphasengrenzen angewendet worden.

Zusammensetzungsmethode. Die Zusammensetzungsmethode — das erste Verfahren — hängt ab von der Möglichkeit, die Zusammensetzung der Plagioklaskristalle zu bestimmen. Diese treten immer als kleine in Glas eingebettete Tafeln auf, und ihre Eigenschaften sind nur sehr schwierig festzustellen. In natriumreichen Gemischen ist der Index der Plagioklaskristalle höher als der des Glases; in den kalkreichen Gemischen ist das Umgekehrte der Fall. Bei einem Gemisch von mittlerer Zusammensetzung fand man, daß der Index α der Kristalle fast dem des Glases gleich war, so daß durch Ermittlung des Glasindex nach der Eintauchmethode die Zusammensetzung des Plagioklases bestimmt war. Auf diese Weise ist die Dreiphasengrenze bei 1250° — $F'G'$ von Fig. 9 — festgestellt worden. Bei 1250° hat die Flüssigkeit im Gleichgewicht mit Plagioklas und Diopsid, F' , als Glas von Zimmertemperatur einen Brechungsindex von 1.572 und α der Plagioklaskristalle ist dem des Glases fast gleich, aber merklich niedriger (nämlich 1.571), so daß die Zusammensetzung des Plagioklases zu $Ab_1 An_9$ (G') festgestellt werden konnte. Dies war der einzige Fall, bei dem die Zusammensetzungsmethode anwendbar war, denn wenn die Indizes

der Kristalle sich wesentlich von denen des umschließenden Glases unterscheiden, so sind die Kristalle zur Bestimmung ihrer Brechungsindizes durch direkten Vergleich mit der Immersionsflüssigkeit zu klein.

Temperaturmethoden. Das zweite Verfahren, die Bestimmung der Dreiphasengrenzen durch Ermittlung der Temperatur des Schmelzbegins, beruht auf der Möglichkeit, die erste Spur von Glas aufzufinden. Dies ist eine verhältnismäßig leichte Sache in einem sonst homogenen Gemisch, so daß die Temperatur des Schmelzbegins von Plagioklasmischkristallen genau festgestellt werden kann. In einem Gemisch von Plagioklas und Diopsid ist die erste Spur des Glases nicht so leicht aufzufinden, und infolgedessen neigt dies Verfahren dazu, zu hohe Werte zu liefern. Glücklicherweise ist diese Neigung jedoch nicht sehr stark, da die Menge des Glases sich bei den meisten Gemischen sehr schnell steigert, wenn die Temperatur ein wenig zunimmt. (Vergleiche den flacheren Teil der Grenzkurve in Fig. 6.)

Die Bestimmung der Dreiphasengrenzen nach diesem Verfahren wurde so ausgeführt, daß man kristallisierten Diopsid und kristallisierte Plagioklase bestimmter Zusammensetzung zusammenrieb und die Temperatur ermittelte, bei der zuerst Flüssigkeit gebildet wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Gemisch	Temperatur des Schmelz- beginnes
Ab ₂ An ₁ + Diopsid	1176°
Ab ₁ An ₁ + Diopsid	1200°
Ab ₁ An ₂ + Diopsid	1219°
Ab ₁ An ₃ + Diopsid	1240°

Das dritte Verfahren — die Bestimmung der Dreiphasengrenzen durch Übergang auf die Dreiphasenfläche von oben — wurde nur mit zwei Gemischen ausgeführt. Bei diesen beginnt zuerst die Abscheidung von Plagioklas aus der Flüssigkeit und erst später gesellt sich auch Diopsid hinzu; die Temperatur, bei der Diopsid auftritt, bezeichnet die Grenze der Dreiphasenfläche. Bei einem Gemisch von 85% Ab₁An₁ und 15% Diopsid zeigt sich der letztere zuerst bei 1216°; in einem Gemisch von 75% Ab₄₄An₅₆ und 25% Diopsid bei 1230°.

In Fig. 10 sind die festgestellten Dreiphasengrenzen in vollen Linien ausgezogen und mit der Nummer des Bestimmungsverfahrens bezeichnet. In gestrichelten Linien ist die allgemeine theoretische

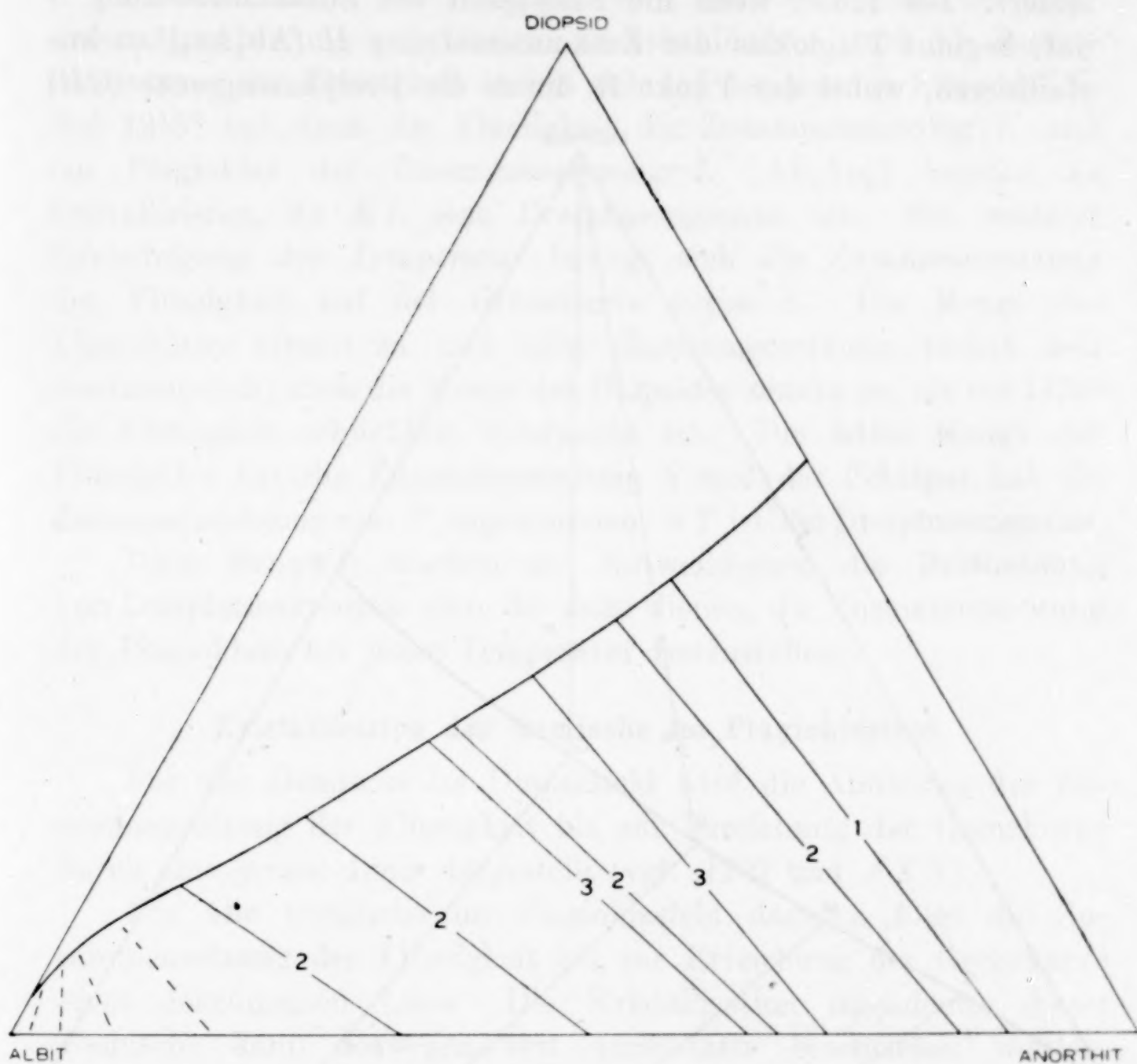


Fig. 10. Dreiphasengrenzen.

Richtung der anderen angegeben. Eine zwischen zwei anderen, experimentell ermittelten, liegende Dreiphasengrenze kann durch Interpolation gefunden werden.

Kristallisation der Gemische im Diopsidfeld.

Nachdem die Dreiphasengrenzen festgelegt sind, kann nunmehr der Gang der Kristallisation — Erreichung vollständigen Gleichgewichtes vorausgesetzt — von irgendeinem Gemisch, dessen Zusammensetzung durch einen Punkt des Diopsidfeldes dargestellt wird, quantitativ beschrieben werden. So beginnt z. B. in Fig. 11

sie legt bei dem Punkt *M* die Temperatur der schließlichen Verfestigung von *F* oder irgendeiner anderen Mischung von Ab_1An_1 und Diopsid fest.

Das Gemisch *X* (60% Ab_2An_1 , 40% Diopsid) beginnt bei 1252° unter Ausscheidung von Diopsid zu kristallisieren, und die Zusammensetzung der Flüssigkeit ändert sich auf der geraden Linie *AXK*. Bei 1218° hat dann die Flüssigkeit die Zusammensetzung *K* und ein Plagioklas der Zusammensetzung *L* (Ab_1An_2) beginnt zu kristallisieren, da *KL* eine Dreiphasengrenze ist. Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur bewegt sich die Zusammensetzung der Flüssigkeit auf der Grenzkurve gegen *S*. Die Menge des Plagioklases nimmt zu und seine Zusammensetzung ändert sich kontinuierlich; auch die Menge des Diopsides nimmt zu, bis bei 1176° die Flüssigkeit schließlich verbraucht ist. Die letzte Menge der Flüssigkeit hat die Zusammensetzung *S* und der Feldspat hat die Zusammensetzung von *T* angenommen; *ST* ist die Dreiphasengrenze.

Diese Beispiele machen die Notwendigkeit der Bestimmung von Dreiphasengrenzen klar, die dazu dienen, die Zusammensetzung der Plagioklase bei jeder Temperatur festzustellen.

Kristallisation der Gemische im Plagioklasfeld.

Für alle Gemische im Diopsidfeld wird die Änderung der Zusammensetzung der Flüssigkeit bis zur Erreichung der Grenzkurve durch eine gerade Linie dargestellt (vgl. *AFG* und *AXK*).

Für alle Gemische im Plagioklasfeld dagegen folgt die Zusammensetzung der Flüssigkeit bis zur Erreichung der Grenzkurve einer gekrümmten Linie. Die Kristallisation irgendeines dieser Gemische kann deswegen erst quantitativ beschrieben werden, wenn diese Kristallisationskurven im Plagioklasfeld bestimmt sind, und deswegen wurden diese Kurven an zwei besonderen Gemischen festgestellt. Wenngleich das eingeschlagene Verfahren nur bei zwei Gemischen Anwendung gefunden hat, so kann es sich doch vielleicht bei anderen ähnlichen Untersuchungen als nützlich erweisen und soll daher ausführlich beschrieben werden.

Bestimmung der Zusammensetzung der Flüssigkeit und der Mischkristalle in einem Gemisch zweier Phasen. Um die Zusammensetzung der im Gleichgewicht mit Kristallen stehenden Flüssigkeit bei irgendeiner Temperatur in einem binären Gemisch festzustellen, ist es nur notwendig, dies Gemisch bei der gewünschten Temperatur zu halten, abzuschrecken und dann den

Brechungsindex des Glases zu bestimmen.¹ In einem ternären Gemisch reicht jedoch die Ermittlung des Brechungsindex nicht aus, um die Zusammensetzung festzulegen. Sie kann nichtsdestoweniger insofern bestimmt werden, als man weiß, daß sie auf der Linie liegt, die die Zusammensetzungen aller Gläser mit dem bestimmten Brechungsindex vereinigt. Solche Linien sollen als „Isofrakten“² bezeichnet werden. Aber es ist auch bekannt, daß die Zusammensetzung der Flüssigkeit auf der Isotherme derjenigen Temperatur liegen muß, bei der die Flüssigkeit gehalten wurde. Sie muß daher dem Schnittpunkt der Isofrakte und der Isotherme entsprechen. Um demnach dies Verfahren anzuwenden, ist es notwendig, Isothermen und Isofrakten zu bestimmen, also die gewünschten Gemische bei bestimmter Temperatur zu halten, abzuschrecken und den Brechungsindex des Glases zu ermitteln. Der Schnittpunkt der Isotherme der gemessenen Temperatur und der Isofrakte des bestimmten Brechungsindex stellt die Zusammensetzung der Flüssigkeit dar.

Tabelle 5.

Zusammensetzung des Glases		Brechungsindex
Diopsid	Plagioklas	
100	0	1.607
50	50 Ab	1.548
0	100 Ab	1.489
17.5	82.5 Ab ₄ An ₁	1.523
60	40 Ab ₂ An ₁	1.571
40	60 Ab ₂ An ₁	1.553
25	75 Ab ₂ An ₁	1.539
0	100 Ab ₂ An ₁	1.517
50	50 Ab ₁ An ₁	1.569
30	70 Ab ₁ An ₁	1.553
0	100 Ab ₁ An ₁	1.531
45	55 Ab ₁ An ₂	1.573
25	75 Ab ₁ An ₂	1.560
0	100 Ab ₁ An ₂	1.545
60	40 An	1.594
0	100 An	1.575

Die Messungen der Brechungsindizes, auf denen die Feststellung der Isofrakten beruht, sind in Tabelle 5 zusammengestellt und in

¹ N. L. BOWEN, Die Schmelzerscheinungen bei den Plagioklas-Feldspaten, *Z. anorg. Chemie* 82 (1913), 292.

² Einwendungen gegen diesen Ausdruck, die sich auf seine „gemischte“ Ableitung beziehen, werden widerlegt dadurch, daß das Prefix „iso“ gewöhnlich in diesem Sinne gebraucht wird und deswegen der Silbe „equi“ vorzuziehen ist, während fract an Refraktion erinnert.

Fig. 12 gezeichnet. Die Brechungsindizes wurden bestimmt an Gläsern bekannter Zusammensetzung, die mit Immersionsflüssigkeiten verglichen wurden, bis eine Flüssigkeit erreicht wurde, deren Index dem des Glases gleich war. Der Index der Flüssigkeit wurde dann mit dem Refraktometer bestimmt. Der wahrscheinliche Fehler

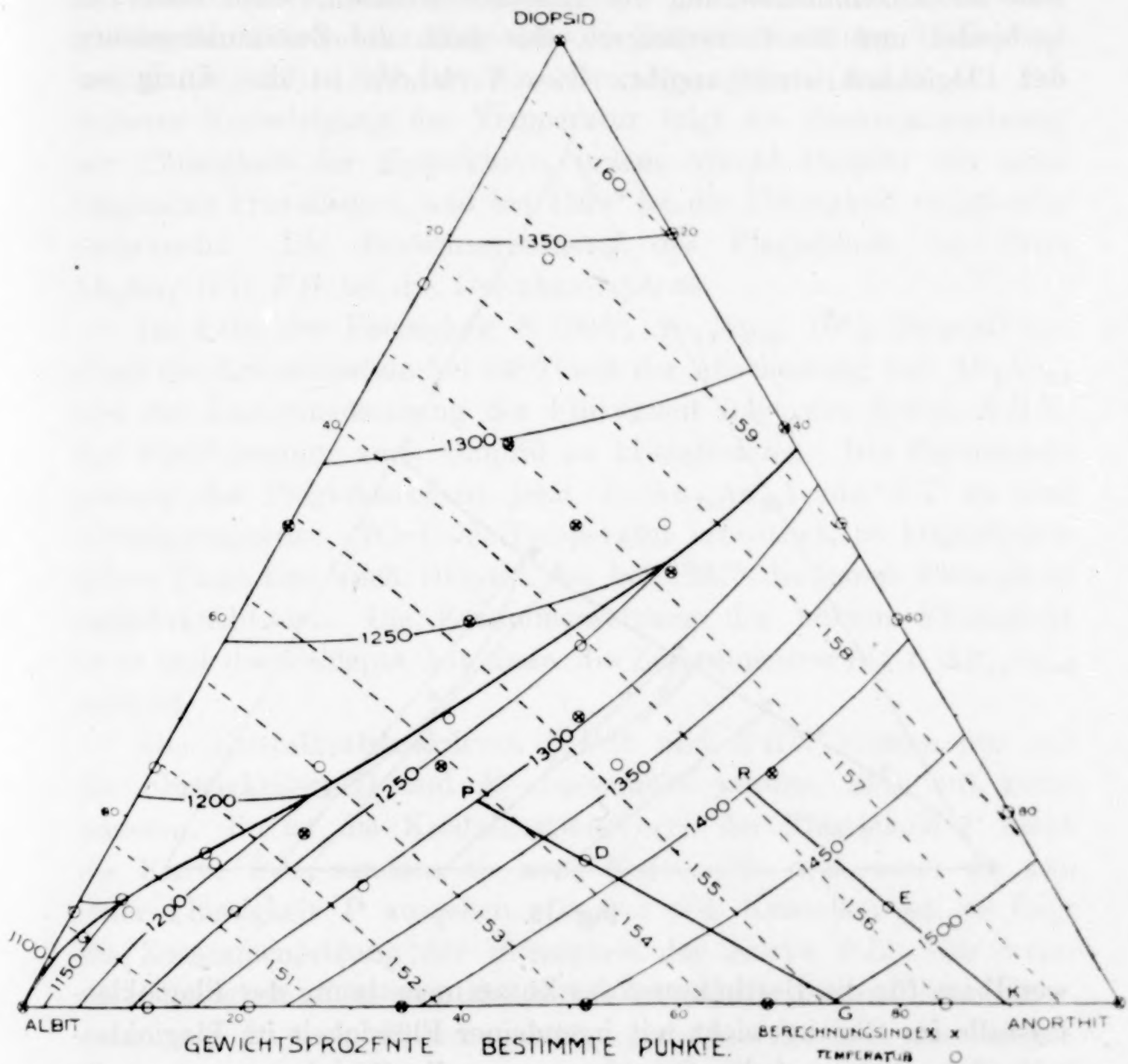


Fig. 12. Isothermen und Isofrakten.

ist gewöhnlich nicht mehr als 0.001, aber in einzelnen Fällen ist ein Fehler von 0.002 möglich.

Wenn ein Gemisch von 85% Ab_1An_1 und 15% Diopsid (D) bei 1300° gehalten und abgeschreckt wird, so findet man als Brechungsindex des Glases 1.539. Seine Zusammensetzung ist demnach durch den Punkt P (Fig. 12) gegeben. Das Gemisch von 90% $\text{Ab}_{18}\text{An}_{82}$ und 10% Diopsid (E) liefert nach dem Erhitzen auf 1400°

ein Glas mit dem Brechungsindex 1.561 und die Zusammensetzung ist demnach die des Punktes *R* von Fig. 13.

Es ist von Wichtigkeit, festzustellen, daß diese Bestimmung der Zusammensetzung der Flüssigkeit gleichzeitig auch die Zusammensetzung der Plagioklaskristalle ergibt. So wird im ersten Fall die Zusammensetzung der Kristalle erhalten, wenn man *PD* verbindet und bis *G* verlängert, das dann die Zusammensetzung der Plagioklaskristalle angibt. Dies Verfahren ist das einzig an-

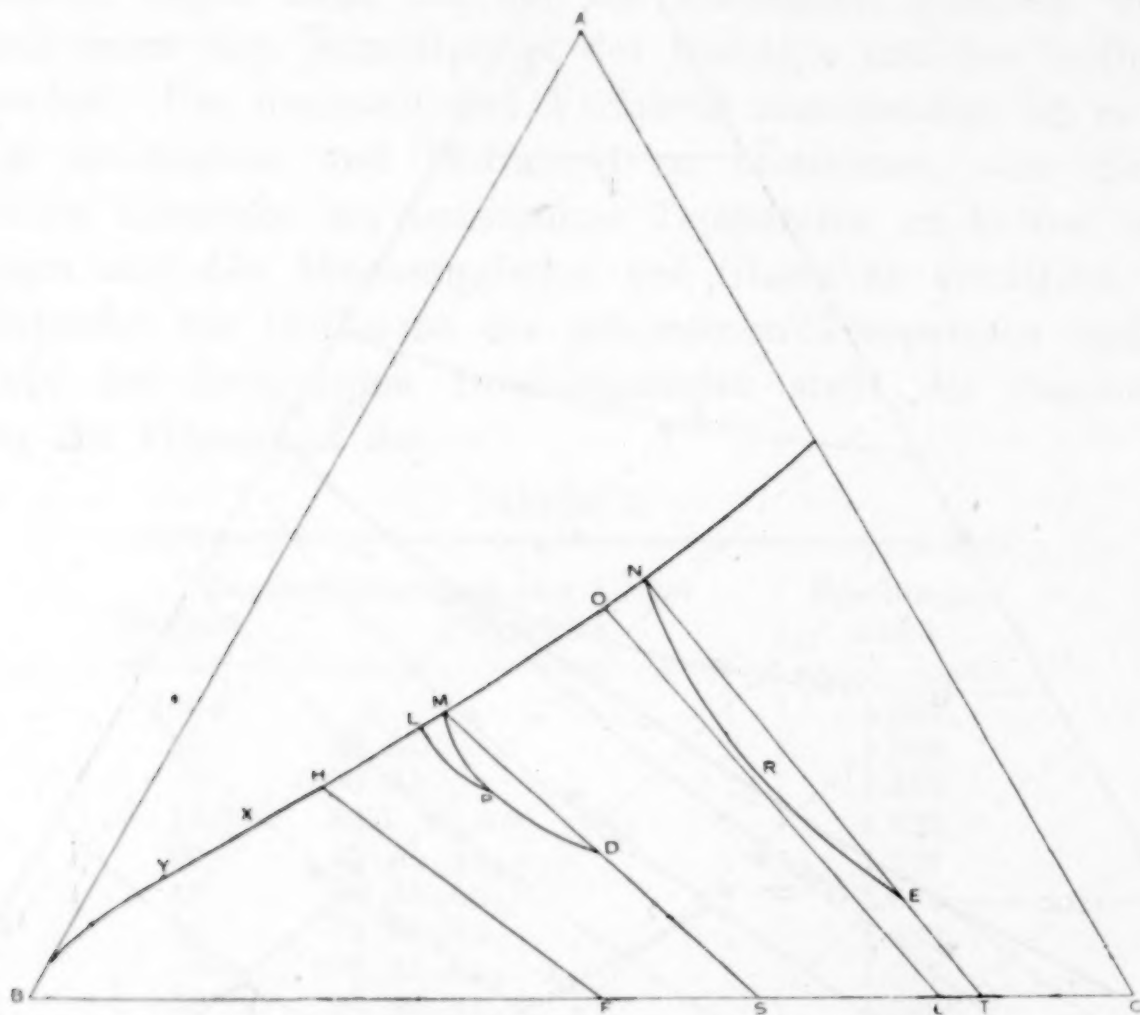


Fig. 13.

wendbare für die Bestimmung der Zusammensetzung der Plagioklaskristalle im Gleichgewicht mit irgendeiner Flüssigkeit im Plagioklasfeld (d. h. nicht auf der Grenzkurve, wo die Dreiphasengrenzen die Zusammensetzung der Plagioklase bestimmen); denn die Kristalle selbst sind für genaue optische Messungen nicht groß genug.

Kristallisationskurven im Plagioklasfeld. Mit Hilfe der vorhergehenden Bestimmungen der Zusammensetzung der Flüssigkeit können zwei Beispiele von Kristallisationskurven im Plagioklasfeld gezogen und die Kristallisation der Gemische besprochen werden. Das Gemisch von 85% Ab_1An_1 und 15% Diopsid (*D* aus Fig. 13) beginnt bei 1375° unter Abscheidung von Plagioklas der Zusammen-

setzung Ab_1An_4 zu kristallisieren. Wenn die Temperatur fällt, nimmt die Menge des Plagioklases zu und die Zusammensetzung ändert sich, bis bei 1300° die Flüssigkeit die Zusammensetzung P und der Plagioklas die Zusammensetzung Ab_1An_3 (G von Fig. 12) besitzt. Wenn die Temperatur auf 1216° gefallen ist, beginnt Diopsid zu kristallisieren und die Flüssigkeit hat dann die Zusammensetzung M , während der Plagioklas die Zusammensetzung S (Ab_1An_2) besitzt (Fig. 13); SM ist die Dreiphasengrenze durch D . Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur folgt die Zusammensetzung der Flüssigkeit der Grenzkurve, indem sowohl Diopsid wie auch Plagioklas kristallisiert, und bei 1200° ist die Flüssigkeit vollständig verbraucht. Die Zusammensetzung des Plagioklases ist dann Ab_1An_1 (F); FH ist die Dreiphasengrenze.

Im Falle der Flüssigkeit E (90% $Ab_{18}An_{82}$, 10% Diopsid) beginnt die Kristallisation bei 1480° mit der Abscheidung von Ab_5An_{95} und die Zusammensetzung der Flüssigkeit folgt der Kurve ERN . Bei 1245° beginnt auch Diopsid zu kristallisieren. Die Zusammensetzung des Plagioklases ist jetzt T ($Ab_{15}An_{85}$) und NT ist eine Dreiphasengrenze. Wird die Temperatur erniedrigt, so kristallisiert neben Plagioklas auch Diopsid, bis bei 1237° die ganze Flüssigkeit aufgebraucht ist. Die Zusammensetzung der letzten Flüssigkeit ist O und der Feldspat hat dann die Zusammensetzung L $Ab_{18}An_{82}$ erreicht.

Die Kristallisationskurven DPM und ERN können nur auf die Flüssigkeiten D und E angewendet werden, aber auf keine anderen. So ist die Kristallisationskurve der Flüssigkeit P nicht die Kurve PM , sondern die neue Kurve PL , d. h. wenn wir von einer Flüssigkeit P ausgehen, die frei von Kristallen ist, so folgt die Zusammensetzung der Flüssigkeit der Kurve PL . Nur wenn die Flüssigkeit P in sich die Kristalle enthält, die bei dem Übergang von D nach P sich gebildet haben, entspricht die weitere Änderung in der Zusammensetzung der Flüssigkeit dem Verlauf von PM . Überdies wird die Flüssigkeit P , falls sie ursprünglich frei von Kristallen war, nicht bei 1200° (H) wie vorher, sondern bei einer etwas niedrigeren Temperatur vollständig fest.

Kristallisation mit Zonenbildung.

Bei der ganzen vorhergehenden Besprechung der Kristallisation ist vollständiges Gleichgewicht angenommen worden. Die Bedingungen waren so gedacht, daß die Kristalle des Plagioklases

ihre Zusammensetzung durch und durch ändern können, entsprechend den Forderungen der Gleichgewichtslehre. Man kann aber auch annehmen, daß die Kristallisation in ganz anderer Weise erfolgt. Wenn sich Plagioklas einer bestimmten Zusammensetzung ausgeschieden hat, so kann er unverändert bleiben und sich von Schichten verschiedener Zusammensetzung umgeben, die sich aus der allmählich geänderten Flüssigkeit abscheiden. Die Flüssigkeit ist dann in jedem Augenblick nur mit dem gerade kristallisierenden Material im Gleichgewicht und nicht mit den bereits gebildeten Kristallen.¹ Ein einmal abgeschiedener Plagioklaskristall nimmt nicht weiter an den Gleichgewichten teil. Ein Einfluß auf den Verlauf der Zusammensetzungsänderung der Flüssigkeit durch den Kristall ist nicht mehr vorhanden. Der Verlauf der Kristallisation von Flüssigkeit *P* (Fig. 13) in Abwesenheit der Kristalle ist vorher mit dem Verlauf in Gegenwart der Kristalle verglichen worden. Wenn wir auch die Flüssigkeit *M* prüfen, so finden wir, daß sie bei Kristallisation in Gegenwart der während des Überganges von *D* nach *M* gebildeten Kristalle vollständig bei 1200° fest wird, während die Endflüssigkeit die Zusammensetzung *H* besitzt. Wenn andererseits die fraglichen Kristalle von der Flüssigkeit *M* getrennt werden, so findet die vollständige Kristallisation erst bei 1170° statt, und die letzte Flüssigkeit hat die Zusammensetzung *X*, d. h. sie ist viel reicher an Albit. Wenn in diesem Fall nochmals die Kristalle entfernt werden, sobald die Flüssigkeit die Zusammensetzung *H* besitzt, so würde vollständige Kristallisation erst stattfinden, wenn die Temperatur auf 1125° gefallen ist, und die letzte Flüssigkeit hat dann die Zusammensetzung *Y*, ist also außerordentlich reich an Albit.

Wenn diese Trennung der zuerst gebildeten Kristalle von der Flüssigkeit kontinuierlich durch Zonenbildung des Kristalles stattfindet, so ist klar, daß diese dauernde Erniedrigung der Temperatur der Endverfestigung und des Ausgleiches in der Zusammensetzung der Flüssigkeit erst seine Grenze findet bei dem eutektischen Punkt Albit-Diopsid, 1085° und 97% Albit. Es gibt eine gewisse theoretische Abkühlungsgeschwindigkeit, welche die größtmögliche Zonenbildung liefert, und in diesem Falle wird die Grenztemperatur und entsprechende Zusammensetzung der Flüssigkeit tatsächlich erreicht

¹ Dies entspricht der „Erstarrung erster Art“ von SCHREINEMAKERS, *Zeitschr. physik. Chem.* 50 (1905), 189.

werden. Bei vergrößerter Abkühlungsgeschwindigkeit wird Unterkühlung eintreten und die Kristallisation wird vollständig, wenn die Flüssigkeit die Zusammensetzung *Y*, *X* oder *H* hat, oder bei sehr schneller Abkühlung kann die Flüssigkeit *M* bis unter 1170° abgekühlt werden, bevor die Kristallisation beginnt; in diesem Falle kristallisiert sie als Ganzes ohne irgendwelchen Ausgleich der Zusammensetzung. Eine Abkühlungsgeschwindigkeit, die geringer ist als die der größten Zonenbildung entsprechende, wird gleichfalls den Ausgleich in der Zusammensetzung der Flüssigkeit begrenzen, weil zwischen Flüssigkeit und Kristallen Reaktion eintritt. Das Ergebnis ist dann, daß die letzte Flüssigkeit die Zusammensetzung *Y* oder *X* oder bei außerordentlich langsamer Kühlung (also bei vollständigem Gleichgewicht) auch die Zusammensetzung *H* besitzt.

Selbst wenn die Kühlung langsam genug erfolgt, um die Erreichung des vollständigen Gleichgewichtes zu ermöglichen, so können andere Faktoren auftreten, welche dieselbe Änderung in der Zusammensetzung der Flüssigkeit hervorrufen, wie die Zonenbildung. Es sind dies: Abscheidung der Kristalle aus der Flüssigkeit oder von Teilen der Flüssigkeit durch Niedersinken oder durch Herausdrücken oder Heraussickern der zurückbleibenden Flüssigkeit. Die Möglichkeit für diese beiden Fälle, besonders für den ersteren, nimmt mit langsamem Kühlen zu. Die Abkühlungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit in diesem System ist demnach von fundamentaler Bedeutung bei der Bestimmung der Zusammensetzung, die der Flüssigkeit zukommt, während sie sich bei der Kristallisation ändert; und in der gleichen Weise auch für die Zusammensetzung der kristallisierten Produkte.

Die Bedeutung der Ergebnisse für petrologische Fragen.

Das Bestreben bei experimentellen Untersuchungen von Silikatschmelzen geht natürlich dahin, einige der zahlreichen mehr oder weniger unzusammenhängenden Tatsachen über vulkanische Gesteine aufzuklären, die sich beim Fortschreiten der beschreibenden Petrographie angehäuft haben. Von den einfachen Systemen, die quantitativ untersucht werden können, bis zu den komplizierten Systemen, oder vielleicht besser bis zu dem durch die Magmen repräsentierten Systeme, ist bisher noch eine beträchtliche Extrapolation nötig und möglicherweise wird das immer so bleiben. Nichtsdestoweniger ist ein beträchtlicher Schritt zur Abkürzung dieser Extrapolation ge-

macht worden. Es ist noch nicht so lange her, daß die Kristallisation von Eruptivgesteinen so geschildert wurde wie die Kristallisation einer einfachen binären eutektischen Mischung, wie etwa Salz und Wasser, und daß man sich dabei mit der Feststellung abfand, die Kristallisation der plutonischen Gesteine sei in gewissem Maße diesem Vorgang analog. Eine bessere Auffassung der theoretischen Seite dieser Fragen sowie eine größere Zahl genauer Untersuchungen von Silikatschmelzen selbst haben nun die Probleme über dieses Stadium hinausgeführt.

Bei der vorliegenden Untersuchung nähern sich die behandelten Gemische in ihrer mineralischen Zusammensetzung hinreichend stark gewissen natürlichen Magmen, daß ich sie mit mehr oder weniger Recht als haplobasaltische, haplodioritische und verwandte Magmen bezeichnet habe (vgl. auch die Analysen von Tabelle 6). Diese Namen scheinen ferner gerechtfertigt durch die Tatsachen und Prinzipien, die die Kristallisation ihrer natürlichen Analogen beherrschen, wie sie durch die Untersuchung dieser künstlichen Schmelzen ans Licht gebracht sind.

Eine Tatsache ergibt sich ganz klar, nämlich der große Unterschied zwischen der Kristallisation der beschriebenen Gemische und der Kristallisation in einem System mit ternärem Eutektikum. Es existiert kein Eutektikum zwischen Diopsid und irgendeinem intermediärem Plagioklas und noch weniger zwischen Plagioklas und komplizierten Pyroxenmischkristallen, etwa Augit.

Demnach ist kein Gewinn zu erwarten aus dem Suchen nach einem Gabbro-Eutektikum, einem Diorit-Eutektikum usw. Die Kenntnis, daß solche Eutektika nicht vorhanden sind, ist von großer Wichtigkeit. Die Existenz eines Gabbro-Eutektikums würde bedeuten, daß eine gewisse bestimmte Mischung von Kalkplagioklas und Augit mit wenig Magnetit von niedrigstem Schmelzpunkt vorhanden ist, nach welcher hin die Flüssigkeit bei der Kristallisation von irgendeinem Gabbro sich immer bewegt und über welche sie nicht hinaus gelangen kann. Das Versinken von Kristallen oder die Herauspressung der zurückbleibenden Flüssigkeit würde nicht dazu beitragen, die Flüssigkeit zur Überschreitung der eutektischen Temperatur und Zusammensetzung zu befähigen, da der eutektische Punkt ein notwendiger Endpunkt ist. Ein Gabbro-Magma könnte örtlich zur Entstehung von Anorthosit und Pyroxenit durch Schichtung der Kristalle nach ihren Dichten Veranlassung

geben, aber es könnte niemals durch Kristallisationsdifferentiation Diorit, Syenit oder Granit liefern.

Wenn es andererseits den tatsächlichen Verhältnissen entspricht, daß die Kristallisation von Gabbro in weitem Maße der des Haplogabbro ähnlich ist, so wird die Möglichkeit der Ableitung einer Reihe von Eruptivgesteinen augenscheinlich. Haplogabbro-Magma der Zusammensetzung 50% Ab_1An_2 und 50% Diopsid kann, wenn es sehr schnell abgekühlt wird, einfach Haplogabbro mit 50% Plagioklaskristallen von gleichförmiger Zusammensetzung Ab_1An_2 und 50% Diopsid liefern. Wenn aber dasselbe ursprüngliche Magma langsamer abgekühlt wird, so können verschiedene Ergebnisse erzielt werden.¹ In den Plagioklaskristallen können Zonen auftreten, deren Zusammensetzung zwischen Ab_1An_3 und Ab_2An_1 liegt, und wenn die Flüssigkeit sich von den Kristallen getrennt haben würde, bevor sich die späteren Zonen des Plagioklases gebildet hätten, so würde diese Flüssigkeit natürlich zu einem Körper von Haplodiorit kristallisiert sein. Wiederum könnte dies abgeschiedene Haplodiorit-Magma unter Verhältnissen kristallisieren, die eine Zonenbildung seines Plagioklases etwa von Ab_1An_1 bis Ab_4An_1 ermöglichen, und wenn die Flüssigkeit zu einer späteren Zeit abgetrennt würde, so könnte sie die Bildung von Haplosyenit veranlassen.

Wenn ein Absinken von Kristallen während ihres Wachstums in der Flüssigkeit stattfand, so muß dies offenbar dieselbe Wirkung auf die oberste Schicht hervorgerufen haben, und in der Tat könnte nur eine mit beträchtlicher Kraft ausgeübte Durchmischung die Bildung von Haplosyenit als obere Schicht einer großen, langsam sich abkühlenden Masse von Haplobasalt-Magma verhindern. Die Grenze, über welche diese Trennung nicht hinausgehen kann, ist ein Gemisch von 97% Albit und 3% Diopsid.

Ein anderer Ausdruck dieser Trennungen ist noch erwähnenswert, nämlich daß der Prozentsatz an Diopsid (gefärbter Bestandteil)² schnell abnimmt, wenn der Plagioklas stärker alkalisch wird. So waren in dem ursprünglichen Haplogabbro 50% Diopsid, in dem in der beschriebenen Weise entstehenden Haplodiorit etwa 30%, im Haplosyenit 10 bis 15%. Wenn man andererseits annimmt, daß

¹ Vgl. die Besprechung der Figg. 12 und 13.

² D. h. entsprechend einem gefärbten Bestandteil, wie dieser Ausdruck gewöhnlich gebraucht wird; der reine künstliche Diopsid in diesen Gemischen ist nicht gefärbt.

diese letzteren Gesteinsarten sich nicht in der geschilderten Weise aus basischeren Typen bilden, sondern besonders „geschaffen“ wären, dann würde keine notwendige Beziehung zwischen der Alkalität des Plagioklases und der Menge des Diopsides bestehen.

Die Kristallisation der natürlichen Analoga dieser Schmelzen, nämlich von Gabbro, Diorit usw., ist ohne Zweifel ein viel verwickelterer Vorgang; nichtsdestoweniger muß die Reihe der Plagioklasmischkristalle einen ähnlichen Einfluß ausüben, und wenn wir uns zu den Gesteinen wenden, so zeigt sich dieser Einfluß klar bei dem, was wir gewöhnlich die subalkalische Reihe nennen. Die zunehmende Alkalität des Feldspates und das damit Hand in Hand gehende Zurücktreten der gefärbten Bestandteile bei den letzten Gliedern (den zuletzt verfestigten Teilen) dieser Reihe ist eine oft sichergestellte Tatsache. Ein wichtiger Unterschied zwischen den künstlichen Schmelzen, die hier beschrieben wurden, und den natürlichen Reihen der Gesteine ist das Vorherrschen von freiem Silicium-2-oxyd als Quarz in den letzten Gliedern. In einer anderen Arbeit will ich diese Frage ausführlich besprechen, und es wird gezeigt werden, daß die Bildung von Olivin in einem frühen Stadium und die spätere Entstehung von Hornblende und besonders von Biotit in Gegenwart von Wasser hinreichend Auskunft über die Entstehung des Quarzes gibt.

Die natürliche Reihe zeigt noch einen weiteren wichtigen Unterschied gegenüber der „Haploreihe“ und zwar dadurch, daß kein besonderes Gemisch, ähnlich dem künstlichen Gemisch von 97% Albit und 3% Diopsid, bezeichnet werden kann, das sich als ein notwendiges Endglied darstellt, wenn es nicht eine erstarrte wässrige Lösung ist. Die Gegenwart flüchtiger Komponenten und das Auftreten verschiedener Gleichgewichte zwischen ihnen und den Silikaten beseitigt die Notwendigkeit der Existenz eines Endpunktes, wie er in den Haploreihen vorhanden ist.

Es scheint demnach kein vernünftiger Grund mehr vorhanden zu sein, daran zu zweifeln, daß die Differentiation der subalkalischen Reihe der Eruptivgesteine ganz von der Kristallisation beherrscht wird. Überdies zeigt die systematische Abnahme der Menge des gefärbten Bestandteiles mit zunehmender Alkalität der Feldspate, daß die stärker sauren Typen keine ursprünglichen Magmen¹ waren, denn in diesem Falle würde kein Grund für eine Abhängigkeit der

¹ In dem Sinne, daß sie immer als solche vorhanden waren.

Mengen dieser verschiedenen Bestandteile vorhanden sein, während diese Tatsache eine natürliche Erklärung fände, wenn man die saureren Magmen als hervorgegangen aus stärker basischem Material betrachtet, so daß sie die aufeinanderfolgenden Mutterlaugen von der Kristallisation der basischen Magmen wären.

Tabelle 6,

	I	Mole	II	Mole
SiO ₂	57.56		57.8	
TiO ₂	0.85		—	
Al ₂ O ₃	16.90		17.0	
Fe ₂ O ₃	3.20		—	
FeO	4.46		—	
MgO	4.23		6.5	
CaO	6.83		14.0	
Na ₂ O	3.44	} 0.077	4.7	0.076
K ₂ O	2.15		—	

I Mittlerer Diorit, berechnet von DALY.

II Ein Haplodiorit, dessen Zusammensetzung durch einen Punkt der Grenzkurve dargestellt wird.

In diesem Zusammenhang ist es der Mühe wert, auf die beträchtliche Ähnlichkeit in der Zusammensetzung zwischen einem Haplodiorit-Magma aus dem untersuchten System und dem mittleren Diorit, den DALY berechnet hat, hinzuweisen (Tabelle 6); hierbei muß man die Abwesenheit von Eisen und Kali und die Tatsache, daß andere Bestandteile — besonders Kalk — diesen Mangel ausgleichen müssen, in Betracht ziehen (Tabelle 6). Dieser Haplodiorit ist kein Grenzgemisch, sondern ein solcher, der sich als Mutterlauge bei der Kristallisation eines haplobasaltischen Magmas bilden könnte.¹ In Verbindung mit dem Gedanken, daß die Diorite dem basaltischen Magma in derselben Weise nahestehen, ist die Ähnlichkeit überzeugend.

I. H. L. Vogt glaubt, daß die Differentiation sich im flüssigen Zustande² vollzieht. Wenn er aber zur Besprechung des Problems übergeht, so hält er sich ganz an den Kristallisationsvorgang. In der Tat ist Vogts Arbeit eine der besten Abhandlungen, die wir zum Beweise der Differentiation durch Kristallisation besitzen, wenngleich sie den entgegengesetzten Standpunkt vertritt.

¹ D. h. er liegt auf der Grenzlinie.

² Über anchimonomineralische und anchieutektische Eruptivgesteine, Videnskabs-Selsk. Skr. I. Math. Naturv. Kl. 1908, Nr. 10.

Zusammenfassung.

Gemische von Diopsid mit verschiedenen Gliedern der Plagioklasreihen, die als haplobasaltisch, haplodioritisch usw. bezeichnet werden, je nach der Natur des Plagioklases, sind nach dem Abschreckverfahren der thermischen Analyse untersucht worden. Das in dieser Weise bestimmte Gleichgewicht wurde graphisch in verschiedenen Diagrammen dargestellt. Alle für die vollständige Beschreibung der Kristallisation irgendeines Gemisches notwendigen Bestimmungen sind ausgeführt und mitgeteilt worden.

Die für Haplobasalt, Haplodiorit usw. ermittelten Tatsachen wurden auf deren natürliche Analoga angewandt, und es ist gezeigt worden, daß kaum noch Grund zu einem Zweifel darüber besteht, daß die Kristallisation die Differentiation der subalkalischen Reihe der Eruptivgesteine beherrscht.

Carnegie Inst. of Washington, Geophysical Laboratory, Washington, D. C.
14. Juni 1915.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juli 1915.

Studien über das Hydrazin und seine anorganischen Derivate. III.¹

Die Sulfate des Hydrazins unter besonderer Berücksichtigung ihrer Doppelsalzbildung.

(Mit Beiträgen zur Komplexchemie des Hydrazins.)

Von FRITZ SOMMER und KURT WEISE.

Mit 2 Figuren im Text.

Allgemeiner Teil.

Das Hydrazin ist, wie die in der Literatur über seine Affinitätsgröße² vorhandenen Messungen zeigen, eine sehr schwache Base. Die Einführung der basischen Aminogruppe in das Ammoniakmolekül an die Stelle eines Wasserstoffatoms bewirkt wider Erwarten keine Erhöhung der Basizität, im Gegenteil, die Additionstendenz von Wasserstoffionen an das so entstandene Aminoammoniak zur Bildung des einwertigen Hydraziniums, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_3^+$, ist wesentlich schwächer ausgeprägt als bei dem Ammoniak selbst, so daß das Hydrazin die schwächere der beiden Stickstoffwasserstoffbasen ist. Noch viel geringer ist die Neigung der zweiten Aminogruppe des Hydrazins, in den Ionenzustand überzugehen. Eine Anlagerung von Wasserstoffionen an diese Gruppe, die zur Bildung des zweiwertigen Ions, $\text{H}_3\text{N}-\text{NH}_3^+$, führen müßte, ist in wässriger Lösung kaum wahrzunehmen, wenn sie auch zweifellos in minimalem Grade stattfindet. Das doppelt geladene Hydrazinium ist also praktisch unbeständig.

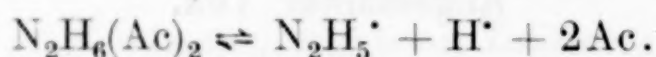
Im Einklang mit der geschilderten Art der Ionisierung entstehen bei dem normalen Gang der Salzbildung, der gegenseitigen Neutralisation von Säure und Base, stets die einwertigen Salze. Diese Wertigkeitsstufe ist somit als die normale anzusehen, so daß das Hydrazinium trotz seiner Zusammensetzung als Diamin vornehmlich als Monamin fungiert.

¹ Siehe auch F. SOMMER, *Z. anorg. Chem.* **83**, 119 und **86**, 71.

² G. BREDIG, *Z. anorg. Chem.* **13**, 308; V. H. VELEY, *Journ. of the chem. Soc. of London* **93**, 652.

Die einwertigen Salze müssen demnach den entsprechenden des Ammoniums analog sein. Die Analogie kann jedoch weniger bei den einfachen Salzen auftreten, die wegen der Verschiedenheit des molekularen Baues stets Unterschiede aufweisen müssen, als vielmehr in der Art der Doppelsalzbildung, die im allgemeinen erst den genaueren Vergleich und die schärfere Klassifizierung zweier Basen auf Grund ihrer chemischen Eigenart ermöglicht. Bemerkenswert ist es, daß sämtliche bisher erhaltenen Hydrazindoppelsalze ein einwertiges Hydrazinsalz als Komponente enthalten.

Ein Zusatz von Säure über den Neutralisationspunkt hinaus führt zu den zweiwertigen Salzen. Diese Salze existieren nur in festem Zustande, da sie in Wasser wegen der Unbeständigkeit des zweiwertigen Ions in das entsprechende einwertige Salz und freie Säure zerfallen. Ihre Dissoziationsgleichung ist demnach:



Sie verhalten sich also wie saure Salze. Ihre Bedeutung liegt darin, daß sie eine schärfere Charakterisierung des Hydrazins ermöglichen, denn die Fähigkeit, zweiwertig aufzutreten, verleiht ihm über den Charakter eines Homologen des Ammoniaks hinaus sein eigenes Gesicht.

Das Vorwiegen des einwertigen Hydrazins beschränkt sich auf diejenigen Derivate des Radikals, in denen es als Ion auftritt. In den Verbindungen dagegen, in denen es im Sinne der WERNERSchen Koordinationslehre durch Nebenvalenz an ein anderes Molekül gekettet ist, fungiert es stets als Diamin. So besetzt es in den Hydrazinaten, jenen komplexen Verbindungen, die den Ammoniakaten entsprechen, stets zwei Koordinationsstellen.

Infolge der Ähnlichkeit der Formeln erwies es sich zur Vermeidung von Verwechslungen als nötig, die beiden Wertigkeitsstufen des Hydrazins durch eine besondere Nomenklatur voneinander zu unterscheiden. Es werden daher in der vorliegenden Abhandlung die Salze des einwertigen Hydrazins durch die Einführung des Index (I) hinter dem Wort Hydrazin . . . bezeichnet, während in den zweiwertigen Salzen an der gleichen Stelle der Index (II) steht. So bedeutet beispielsweise Hydrazinium(I)sulfat = $(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4$ das Sulfat des einwertigen, Hydrazinium(II)sulfat = $\text{N}_2\text{H}_6(\text{II})\text{SO}_4$ das des zweiwertigen Hydrazins.

Der vorstehenden Definierung der Eigenschaften des Hydrazins genügten nach den bisher vorliegenden Angaben alle Salze der

Base mit Ausnahme der Sulfate, deren Verhalten sich vollkommen anders darstellte. Dies dokumentierte sich schon äußerlich dadurch, daß nicht das normale einwertige, sondern das zweiwertige Sulfat, also das Salz der unbeständigen Diaminform, das weitaus beständigere der beiden war, ja sogar als das überhaupt wichtigste Hydrazinsalz bezeichnet werden konnte. Infolge seiner geringen Löslichkeit in Wasser — diese Eigenschaft besitzt es von allen Salzen des Hydrazins allein — war es das einzige bisher technisch dargestellte Salz der Base und somit das gewöhnliche Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Radikals selbst wie auch seiner übrigen Salze.

In scharfem Gegensatz hierzu hat das normale einwertige Sulfat bisher ganz untergeordnete Bedeutung besessen. Es ist nicht näher untersucht worden, so daß die vorhandenen Literaturangaben zum größten Teil nicht der Wirklichkeit entsprachen.

Ein Vergleich dieses Salzes mit dem Ammoniumsulfat, der, wie betont wurde, hauptsächlich auf die Doppelsalzbildung zu beziehen war, zeigte erhebliche Unterschiede zwischen den beiden Salzen. Doppelsalze, in denen das Ammoniumsulfat Komponente ist, sind bisher in großer Zahl erhalten worden, von denen an dieser Stelle als für das Radikal charakteristische die Alaune, $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, und die Doppelsalze der monoklinen Reihe, $\text{Me(II)SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, genannt seien, wo Me(II) eines der folgenden zweiwertigen Metalle bedeutet: Mg, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cd. Demgegenüber besaß die Doppelsalzbildung des Hydrazinium(I)sulfats ein ganz anderes Aussehen. Sie unterschied sich schon durch die geringere Zahl der bisher dargestellten Doppelsalze von der des Ammoniumsulfats. Bekannt war bisher nur eine Reihe mit den Metallen Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cd, der Zusammensetzung $\text{Me(II)SO}_4 \cdot (\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4$, die bis auf das von W. TRAUBE und PASSARGE¹ beschriebene Chromohydrazin(I)sulfat von CURTIUS und SCHRADER² erhalten worden waren. Diese Hydraziniumdoppelsalze unterscheiden sich aber in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften durchaus von den entsprechenden Ammoniumsalzen, da sie kein Kristallwasser besitzen und äußerst schwer löslich sind. Weitere Doppelsulfate des Hydrazins sind bisher nicht dargestellt worden, vielmehr wurde die Existenz vieler, so vor allem die der für die Charakterisierung so wichtigen Alaune, entschieden in Abrede gestellt.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 46, 1505.

² Journ. prakt. Chemie [2] 50, 311.

Eine Erklärung für das eigenartige, so ganz aus dem Rahmen der übrigen Hydrazinsalze herausfallende Verhalten der Hydraziniumsulfate ist bisher noch nicht gegeben worden. Man begnügte sich mit der Feststellung der Tatsache, ohne eine nähere Untersuchung dieser auffälligen Erscheinung vorzunehmen.

Der äußere Grund für das Abweichen liegt wohl darin, daß die bisherige Untersuchung im wesentlichen in ganz einseitiger Weise das zweiwertige Sulfat bevorzugte, während das einwertige, von dem sich die Doppelsulfate ableiten, vernachlässigt wurde. Die nähere Untersuchung dieses Salzes und seiner Doppelsalze mußte daher über die eigenartige Stellung der Hydrazinsulfate gegenüber den anderen Salzen des Hydrazins Aufschluß geben können.

Das Hydrazinium(I)sulfat $(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4$ wurde von CURTIUS¹ durch Neutralisation der Base mit der berechneten Menge Schwefelsäure und Eindunsten der erhaltenen Lösung im Vakuum über Phosphor-pentoxyd erhalten. Der Beschreibung nach besteht es aus großen, glasklaren, farblosen, anisotropen, flachen Tafeln, die an der Luft zerfließen, in Alkohol aber unlöslich sind. Das Salz enthält kein Kristallwasser, besitzt also die Zusammensetzung $(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4$. Sein Schmelzpunkt soll bei 85° C liegen.

Diese Angaben über das Hydrazin(I)sulfat konnten nicht bestätigt werden, denn beim Auskristallisieren des Salzes aus seiner Lösung fiel bei Zimmertemperatur ein Produkt aus, dessen Analyse die Anwesenheit eines Moleküls Kristallwasser ergab. Somit ist das Hydrazin(I)sulfat kein wasserfreies Salz, sondern ein Monohydrat der Zusammensetzung $(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Es kristallisiert in großen, farblosen doppeltbrechenden, luftbeständigen Tafeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Sein Kristallwasser verliert es bei 47.3°, wie durch eine Bestimmung nach der thermischen und dilatometrischen Methode festgestellt wurde. Demgemäß bildet sich oberhalb dieser Temperatur das wasserfreie Salz, das in feinen Prismen vom Schmelzpunkt 118.9° kristallisiert. In bezug auf die Doppelsalzbildung des Hydrazinium(I)sulfats wurde festgestellt, daß es mit den verschiedensten Metallsulfaten Doppelsulfate bilden kann. Es gelang, die folgenden, bisher unbekannten Doppelsulfate darzustellen.

Lithiumhydrazinium(I)sulfat $\text{Li}_2\text{SO}_4(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4$,

Magnesiumhydrazinium(I)sulfat $\text{MgSO}_4(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,

¹ Journ. prakt. Chem. [2] 44, 101.

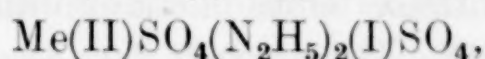
Calciumhydrazinium(I)sulfat $\text{CaSO}_4(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4$,

Aluminiumhydraziniumalaun $\text{Al}(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,

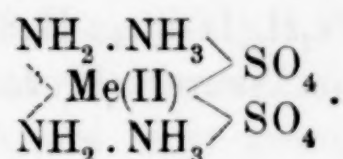
Chromhydraziniumalaun $\text{Cr}(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Doppelsalze mit dem Kalium-, Natrium- und Ammoniumsulfat, deren Darstellung ebenfalls versucht wurde, scheinen dagegen nicht zu existieren. Die genannten Doppelsulfate lassen sich alle ohne weiteres den entsprechenden des Ammoniumsulfats anreihen, so daß auch das Hydrazinium(I)sulfat, ebenso wie die anderen Salze des einwertigen Hydrazins, den Charakter eines einfachen Aminsalzes zeigt.

Die von den entsprechenden Ammoniumsalzen abweichenden, schwer löslichen Hydrazinium(I)doppelsulfate des Typus



wo Me(II), Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cd bedeuten kann, wurden ebenfalls untersucht. Sie sind, wie später ausführlich dargelegt werden wird, aus theoretischen Gründen als innere Komplexsalze aufzufassen von der folgenden schematischen Zusammensetzung:



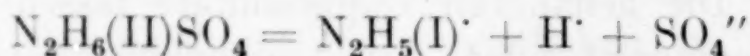
Das Hydrazin ist in ihnen auf doppelte Art gebunden, ionogen an die Schwefelsäure, durch Nebenvalenz im Sinne WERNERS an das Metallatom. Der experimentelle Nachweis für diese Konstitution ließ sich trotz zahlreicher Versuche nach den verschiedensten Richtungen hin nicht erbringen, da die geringe Löslichkeit dieser Doppelsalze ihre nähere Untersuchung außerordentlich erschwerte. Immerhin ist die Wahrscheinlichkeit der angenommenen Konstitution eine recht große.

Im Anschluß an die Doppelsalzbildung wurden auch einige Hydrazinate in den Kreis der Betrachtung gezogen, im besonderen Hydrazinate von Metallsulfaten. Hier wurde das Vorhandensein eines Hydrazinats von bisher unbekanntem Typus festgestellt, das die Zusammensetzung $\text{NiSO}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ besitzt und als Hydrazinato-triaquonickelsulfat bezeichnet werden kann.

Die Untersuchung des ebenfalls von CURTIUS¹ erhaltenen Hydrazinium(II)sulfats $\text{N}_2\text{H}_6(\text{II})(\text{SO}_4)$ ergab eine weitgehende Bestätigung der bisher vorliegenden Mitteilungen, so daß nur einige Ergänzungen physiko-chemischer Art hinzugefügt wurden. Bei

¹ CURTIUS und JAY, *Journ. prakt. Chem.* [2] 39 (1889), 27.

der Prüfung des Hydrazinium(II)sulfats auf seine Fähigkeit Doppelsalze zu bilden, wurde festgestellt, daß das Salz, ebenso wie in der verdünnten, so auch in seiner gesättigten, wässrigen Lösung, die für die Doppelsalzbildung in Betracht kommt, unbeständig ist und weitgehend in einwertiges Salz und freie Schwefelsäure entsprechend der Gleichung:



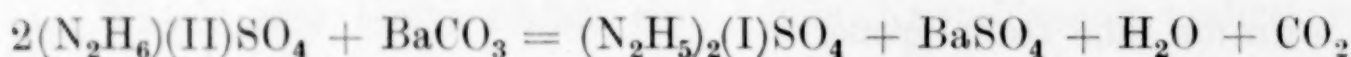
zerfällt. Zur Darstellung von Doppelsalzen des Hydrazinium(II)sulfats ist es also notwendig, die dissoziierende Wirkung des Wassers möglichst auszuschalten. Die konsequente Innehaltung dieser Maßregel führte zur Synthese eines Ammoniumhydrazinium(II)sulfats $\text{N}_2\text{H}_6(\text{II}) \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Dieses Salz ist das erste Doppelsalz, das bisher mit einem Salze des zweiwertigen Hydrazins erhalten wurde. Des weiteren war es möglich, ein drittes Hydraziniumsulfat zu erhalten. Hydrazin(II)sulfat löst sich in heißer konzentrierter Schwefelsäure. Aus dieser Lösung fallen beim Erkalten Kristalle der Zusammensetzung $\text{N}_2\text{H}_6(\text{II})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ aus, so daß der erhaltene Körper als ein saures Hydrazinium(II)sulfat zu betrachten ist.

Spezieller Teil.

Hydrazinium(I)sulfat.

a) Hydrazinium(I)sulfatmonohydrat, $(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Zur praktischen Darstellung größerer Mengen von Hydrazinium(I)sulfat erwies sich die Umsetzung des Hydrazinium(II)sulfats mit Bariumkarbonat im Sinne der Gleichung:



am zweckmäßigsten.

Das käufliche Hydrazinium(II)sulfat ist infolge seiner Darstellung nach dem RASCHIGSchen Verfahren¹ der Oxydation einer konzentrierten Ammoniaklösung mit Natriumhypochlorit in leimhaltiger Lösung stets stark mit kolloiden Substanzen verunreinigt. Zur Erzielung eines reinen Hydrazinium(I)sulfats ist es aus diesem Grunde nötig, das Hydrazinium(II)sulfat vor seiner Verwendung durch Umkristallisieren von dieser lästigen Beimengung möglichst zu befreien.

310 g des umkristallisierten Hydrazinium(II)sulfats (98%iges

¹ D. R.-P. 192783. *Chem. Zentralbl.* (1907), II, 1388; D. R.-P. 198307. l. c. (1908), I, 1957.

Produkt) werden in 2.5 Litern heißen Wassers gelöst. Zu dieser Lösung wurde nach und nach ein Überschuß von Bariumkarbonat (300 g statt der berechneten Menge von 235 g) gegeben, und das Ganze unter ständigem Rühren ungefähr $1\frac{1}{2}$ Stunden bei Siedehitze digeriert. Sobald die Lösung alkalische Reaktion zeigte, war die Umsetzung beendet. Nachdem durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wieder schwach saure Reaktion hergestellt war, wurde etwas absitzen gelassen, noch heiß vom ausgefällten Bariumsulfat abgesaugt und zur Entfernung von durchgelaufenen Mengen des letzteren die Lösung durch ein Barytfilter gegeben. Die filtrierte Lösung wurde auf dem Wasserbade stark eingengt, erkalten gelassen und schließlich das Hydrazinium(I)sulfat bei Eistemperatur als feines Kristallpulver unter Rühren ausgeschieden. Es wurde auf der Nutsche durch scharfes Absaugen von der Mutterlauge getrennt und zwischen Filtrierpapier bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Zur Analyse wurde das Rohprodukt zweimal aus wenig Wasser umkristallisiert. Der Hydrazingehalt wurde durch Jodtitration, wie allgemein in dieser Arbeit, nach STOLLÉ¹ ermittelt, die Schwefelsäure in üblicher Weise als Bariumsulfat bestimmt, der Kristallwassergehalt durch Entwässern einer gewogenen Menge des Salzes in einem gut evakuierten Exsikkator über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz, die nach spätestens 48 Stunden erreicht wurde, festgestellt.

Berechnet für $(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

N_2H_4	35.55 %
SO_4	53.31 %
H_2O	9.99 %

Gefunden:

35.5 %	35.66 %
53.22 %	53.35 %
10.01 %	9.99 %

Diese Analysenwerte lassen mit aller Deutlichkeit erkennen, daß das bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Hydrazinium(I)sulfat im Gegensatz zu der bisherigen Literaturangabe ein Molekül Kristallwasser enthält.

Beim langsamen Auskristallisieren des Salzes aus seiner wässrigen Lösung scheidet es sich in großen, flachen, farblosen, doppeltbrechenden, sechseckigen Tafeln aus, die ein ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen verraten. Dies äußert sich vor allem in leimhaltiger Lösung, aus der Kristalle bis zu einem Durchmesser von 10 cm erhalten wurden.

An der Luft ist das Salz durchaus beständig, es zieht weder

¹ Journ. prakt. Chem. [2] 174, 332.

Wasser an, noch verwittert es. In Wasser löst es sich sehr leicht, in absolutem Alkohol dagegen, selbst beim Erhitzen, nicht.

Zur schärferen Charakterisierung des Salzes wurde seine Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen innerhalb eines Intervalls von 25–60° bestimmt.

Die Durchführung dieser Bestimmung wurde im OSTWALDSchen Thermostaten mit der für solche Messungen notwendigen Präzision vorgenommen.¹ Die erhaltenen Werte wurden durch Kontrollbestimmungen auf ihre Richtigkeit geprüft. Sie sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt und stellen Mittelwerte aus zwei Parallelbestimmungen vor, die sich um weniger als 0.5% voneinander unterscheiden. Dem Zweck der Arbeit entsprechend, das Hydrazinium(I)sulfat dem Ammonsulfat gegenüber schärfer zu charakterisieren, ist in der Tabelle auch die Löslichkeit dieses Salzes angegeben worden.

Die entsprechenden Werte sind dem R. ABEGG'schen² Handbuch der anorganischen Chemie nach Messungen von ALLUARD entnommen.

Zwecks besserer Übersicht wurden die Werte der nachstehenden Tabelle in ein Koordinatensystem eingetragen, dem zum Vergleich noch die Kurve für die Löslichkeit des Hydrazinium(II)sulfats beigefügt wurde.

Löslichkeit von Hydrazinium(I)sulfat und Ammoniumsulfat.

Temperatur °C	Löslichkeit des Hydrazinium(I)-sulfats			Löslichkeit des Ammoniumsulfats		
	g Salz in 100 g Lös.	g Salz in 100 g H ₂ O	Mole Salz in 1 Liter	g Salz in 100 g Lös.	g Salz in 100 g H ₂ O	Mole Salz in 1 Liter
25	66.91	202.2	12.48	43.70	77.62	5.87
35	71.28	248.2	15.32	44.52	80.27	6.07
45	78.54	366.0	22.59	45.33	82.92	6.27
50	82.33	465.9	28.76	45.73	84.25	6.37
55	83.40	502.4	31.01	46.13	85.57	6.47
60	84.72	554.4	34.22	46.49	86.90	6.57

Die Kurve, welche den Verlauf der Löslichkeit des Hydrazinium(I)sulfats wiedergibt, ist keine stetige, sondern enthält einen Knick mit Änderung der Löslichkeitsrichtung. Diese rührt von der Abspaltung des Kristallwassermoleküls her, so daß die

¹ Die Ausführung der Löslichkeitsbestimmung wurde in analoger Weise wie die des Hydrazinnitrats vorgenommen. Siehe F. SOMMER, *Z. anorg. Chem.* **86** (1914), 84.

² ABEGG III, 3, S. 292. *Compt. rend.* **59**, 500.

Werte oberhalb des Knicks nicht mehr dem Hydrat, sondern dem wasserfreien Salz als Bodenkörper entsprechen.

Ein Vergleich der Kurven zeigt, daß das Hydrazinium(I)sulfat das bei weitem löslichste der drei Salze ist. Zu beachten ist vor allem der große Unterschied in den Löslichkeiten der beiden Hydraziniumsulfate, eine Erscheinung, die sich bei keinem anderen Salzpaare des Hydrazins wiederfindet. Die Tatsache, daß das Ammoniumsalz weniger löslich ist als das Hydrazinium(I)salz mit dem gleichen Anion, findet sich auch bei anderen entsprechenden Salzen der beiden

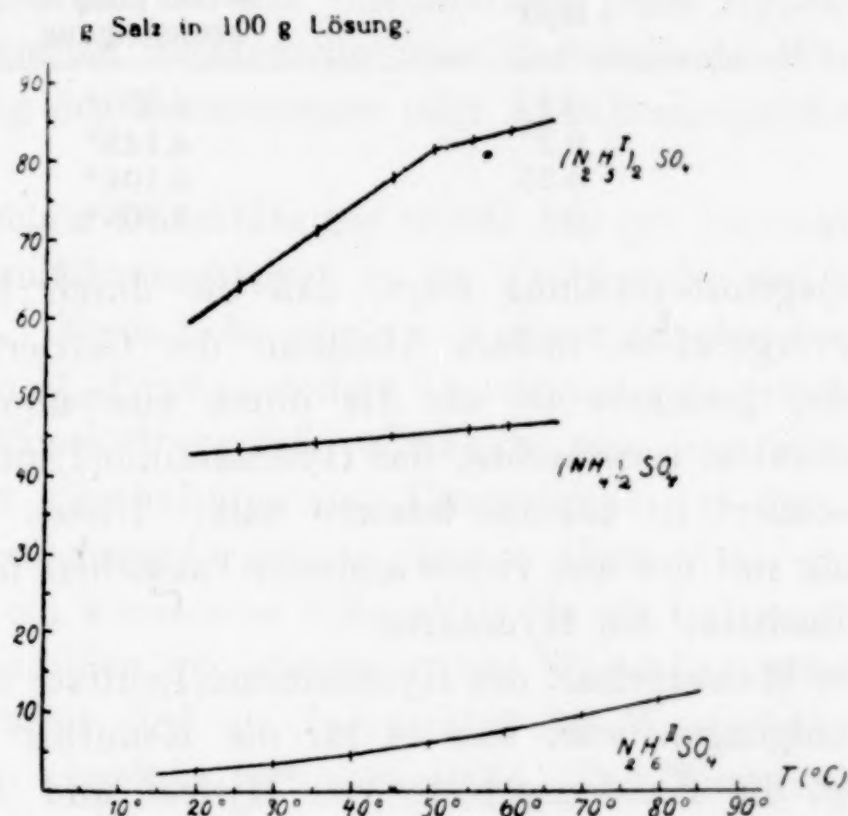


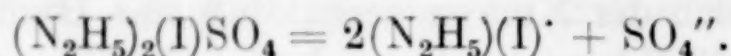
Fig. 1.

Radikale wieder, so daß nach den bisher darüber vorliegenden, allerdings wenig ausführlichen Angaben die Hydraziniumsalze leichter löslich als die des Ammoniums sind.

In wässriger Lösung dissoziiert Hydrazinium(I)sulfat wie alle Sulfate einwertiger Kationen in zwei oder drei Ionen je nach der Konzentration, wie aus den folgenden Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung hervorgeht:

Menge (N_2H_5) ₂ (I)SO ₄ in g	Mol Salz in 1 Liter H ₂ O	Beobachtete Gefrierpunkts- erniedrigung	Molare Gefrierpunkts- erniedrigung	<i>i</i>
0.486	0.1	0.416°	4.16°	2.23
1.080	0.2	0.749°	3.745°	2.01
1.350	0.25	0.897°	3.59°	1.88
2.700	0.5	1.600°	3.20°	1.72

Der Gesamtverlauf der Dissoziation des Hydrazinium(I)sulfats entspricht also der Gleichung:



Zum Vergleich seien auch die in Lösungen von Ammoniumsulfat verursachten Gefrierpunktserniedrigungen herangezogen; sie sind dem ABEGGSchen Handbuch nach Messungen von JONES und CARROL¹ entnommen.

Mol Salz in 1 Liter H ₂ O	Molare Gefrierpunkts- erniedrigung
0.1	4.370°
0.2	4.145°
0.25	4.104°
0.5	3.868°

Die Gegenüberstellung zeigt, daß die durch Hydrazinium(I)-sulfat hervorgerufene molare Abnahme der Gefriertemperatur von Wasser eine geringere ist als die durch eine äquivalente Menge Ammoniumsulfat verursachte, das Hydrazinium(I)sulfat also weniger stark dissoziiert ist als das letztere Salz. Dieses Verhalten steht in Einklang mit der aus vielen anderen Tatsachen festgestellten geringeren Basizität des Hydrazins.

Da der Wassergehalt des Hydrazinium(I)sulfats bisher der Beobachtung entgangen war, war es für die Kenntnis des Salzes von Bedeutung, die Existenzgebiete von Hydrat und Anhydrid genau gegeneinander abzugrenzen.

Die Kenntnis der sogenannten Umwandlungstemperatur war für eine solche Bestimmung notwendig.

Bekanntlich werden die Hydrate aller Salze durch Erhitzen in eine wasserärmere Form übergeführt. Der Einfluß einer allmählichen Temperaturerhöhung auf das Hydrazinium(I)sulfatmonohydrat gestaltete sich folgendermaßen. Erhitzte man das feste Salz unter Beobachtung der Temperatur, so trat zwischen 47–48° eine teilweise Verflüssigung ein. Bei weiterem Erhitzen löste sich das noch vorhandene feste Salz mehr und mehr, bis schließlich zwischen 80 und 90° ein vollständiger Übergang in die flüssige Phase stattfand. Beim allmählichen Abkühlen dieser Lösung schieden sich lange Prismen aus die sich augenfällig von den flachen Tafeln des wasserhaltigen Salzes unterschieden. Diese Prismen verwandelten

¹ ABEGG III, 3, S. 294. *Journ. Amer. Chem.* 24, 284.

sich, als die Temperatur unter 47° sank, spontan in die Tafeln des Hydrats. Die Flüssigkeit trübte sich und war in kurzer Zeit vollkommen erstarrt.

Der geschilderte Vorgang bietet das typische Bild der Umwandlung eines wasserhaltigen Salzes in sein Anhydrid und dessen Rückverwandlung in das Hydrat unter dem Einflusse von in entgegengesetzter Richtung stattfindenden Temperaturänderungen.

Die exakte Bestimmung der Umwandlungstemperatur geschah nach der thermometrischen Methode, die bekanntlich auf der Erscheinung beruht, daß bei der Umwandlung eines Hydrats in sein Anhydrid die hierbei verbrauchte oder freiwerdende Wärmemenge eine Verzögerung der Erwärmungs- oder Abkühlungsgeschwindigkeit hervorruft.

Zur praktischen Durchführung wurde das gut getrocknete reine Hydrazinium(I)sulfatmonohydrat in ein Probierrohr mit seitlichem Tubus gebracht. Dieses Rohr wurde mit einem Stopfen verschlossen, durch den ein in $\frac{1}{10}$ -Grade geteiltes Thermometer so geführt worden war, daß sein Quecksilbergefaß vollständig von dem Salze bedeckt wurde, und zur Fernhaltung von Feuchtigkeit auf den seitlichen Tubus ein Chlorcalciumrohr gesetzt. Das in dieser Weise vorbereitete Rohr wurde in ein konaxiales Glasgefäß, das als Luftmantel diente, gesetzt und zusammen mit diesem in ein Wasserbad gebracht, und langsam so erwärmt, daß die Temperatur des Wasserbades der des Probierrohrs um ungefähr 20° vorseilte. Die Temperatur wurde in Abständen von je 2 Minuten beobachtet. Hierbei wurden die folgenden Werte erhalten:

Beobachtungszeit in Minuten	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$	Erwärmungs- geschwindigkeit
0	39.8	—
2	41.2	1.4
4	42.6	1.4
6	43.9	1.3
8	45.0	1.1
10	45.9	0.9
12	46.4	0.5
14	46.6	0.2
16	46.7	0.1
18	46.7	0.0
20	46.7	0.0
22	46.8	0.1
24	46.8	0.0
26	47.0	0.2
28	48.1	0.9
30	49.5	1.4

Die Zahlen für die Erwärmungsgeschwindigkeit zeigten das Auftreten eines Haltepunktes zwischen 46.7 und 46.8°. Das Erhitzen wurde dann noch einige Zeit hindurch fortgesetzt, das Rohr mit dem Luftmantel aus dem Bade entfernt und allmählich abgekühlt. Hierbei sank die Temperatur zunächst unterhalb 46.7°, ohne daß eine Rückverwandlung eintrat. Nach dem Impfen mit einer Spur des wasserhaltigen Hydrazinium(I)sulfats stieg sie jedoch sofort auf 46.8°, um erst nach Vollendung der Umwandlung auf Zimmertemperatur zurückzugehen. Eine Wiederholung des Versuchs ergab den gleichen Wert. Somit ist 46.8° oder, nach Vergleich mit einem Normalthermometer und Berücksichtigung der nötigen Korrekturen, 47.3° die Temperatur, bei der sich das wasserhaltige Hydrazinium(I)sulfat in das wasserfreie umwandelt.

Ergänzt wurde diese Bestimmung durch eine mit dem Dilatometer vorgenommene. Hier war eine exakte Bestimmung auf 0.1° allerdings nicht zu erzielen, da es nicht möglich war, in der Nähe des Umwandlungspunktes übereinstimmende Werte für die Änderung des Volumens mit der Temperatur zu erhalten. Dies hat seine Ursache wohl in der sehr großen Löslichkeit des Salzes, und in einer geringen, durch Gasentwicklung unangenehm störenden Zersetzung, die eine präzise Messung verhinderten. So wurde nur die Kurve der Volumenänderung mit der Temperatur aufgenommen, und die Umwandlungstemperatur daraus durch Interpolation festgestellt.

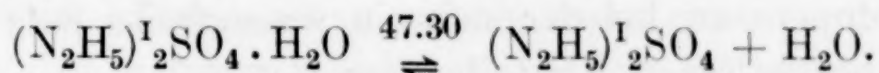
Die Ausführung der Messung erfolgte nach den Angaben von VAN'T HOFF.¹ Das benutzte Dilatometer bestand aus einem zylindrischen Glasgefäß von ungefähr 12 cm Länge und 2.2 cm Durchmesser, das an seinem oberen Ende eine als Meßrohr für die Volumenänderung dienende kalibrierte Kapillare, und am unteren einen Füllansatz zur Beschickung mit Salz trug. Das Gefäß wurde zu einem Drittel seines Inhalts mit sehr reinem Hydrazinium(I)sulfat gefüllt, des Füllansatz abgeschmolzen, als Sperr- und Meßflüssigkeit wasserfreies Xylol dazugegeben. Das fertiggestellte Dilatometer wurde in einen OSTWALDSchen Thermostaten gebracht, und nach mehrmaliger Umwandlung des Salzes der Verlauf der Volumenänderung bei den verschiedenen Temperaturen beobachtet. Das zur Temperaturmessung benutzte Thermometer war das gleiche wie bei der thermischen Methode. Es wurden die folgenden Daten erhalten.

¹ VAN'T HOFF, Die Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. S. 33.

Zeit		Temperatur	Dilatometerstand
8. V.	11 ⁴⁰	44.1°	128
	1 ⁰⁵	45.2°	139
	2 ⁰⁵	46.2°	155
	3 ²⁵	46.4°	158
	4 ¹⁰	47.2°	185
9. V.	10 ⁴⁰	47.2°	223
	12 ¹⁰	48.3°	235
	12 ⁴⁵	48.3°	235
	1 ¹⁵	49.2°	245
	2 ⁰⁰	49.9°	252
	4 ¹⁰	49.9°	252

Die Interpolation aus dem Verlauf der Volumenänderung ergab als Umwandlungstemperatur 46.8°, welcher Wert korrigiert einer Temperatur von 47.3° in voller Übereinstimmung mit dem thermometrisch erhaltenen entsprach.

Das Gleichgewicht zwischen wasserhaltigem Hydrazinium(I)sulfat auf der einen Seite, wasserfreiem Salz und Wasser auf der anderen, stellt sich also bei 47.3° ein.



b) Wasserfreies Hydrazinium(I)sulfat.

Aus den vorstehenden Angaben ist bereits das wesentliche über die Entstehung und den Existenzbereich des Anhydrids $(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4$ zu entnehmen.

So zeigte der Entwässerungsversuch, daß seine Darstellung durch Aufbewahren des Hydrats über Phosphorpentoxyd leicht möglich ist. Ferner ist es angesichts der niedrigen Umwandlungstemperatur als selbstverständlich anzusehen, daß ein längeres Erhitzen im Dampfbade ebenfalls zum Ziele führt. Nach diesen Darstellungsmethoden ist es jedoch nicht möglich, gut ausgebildete Kristalle des Anhydrids zu erhalten. Zu ihrer Darstellung ist es nötig, das wasserfreie Salz aus seiner gesättigten Lösung oberhalb des Umwandlungspunktes auskristallisieren zu lassen. Hierzu schmilzt man zweckmäßig das Hydrazinium(I)sulfatmonohydrat in seinem Kristallwasser bei einer Temperatur von 80–90°. Sobald sich alles feste Salz gelöst hat, bringt man das Schmelzgefäß in ein Wasserbad von ungefähr 60°, worin sich allmählich die Kristalle des Anhydrids aus der Lösung ausscheiden. Sie werden schnell in entsprechend vorgewärmte Zentrifugiergefäße gebracht und von der Mutterlauge durch rasches Abschleudern befreit.

Die so erhaltenen Kristalle bestehen aus langen, farblosen Prismen. Sie sind nur im Exsikkator haltbar, denn an der Luft nehmen sie bei gewöhnlicher Temperatur Wasser auf, wobei sie in das Hydrat übergehen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 118.9° (korr.).

Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse bestätigt:

0.1252 g des Salzes verbrauchten 123.65 ccm Jodlösung (6.340 g Jod/l) entsprechend 39.49% N_2H_4 , anstatt des berechneten Wertes 39.50% .

Mit ziemlicher Bestimmtheit läßt sich annehmen, daß das von CURTIUS und SCHRADER beschriebene Anhydrid in Wirklichkeit das Monohydrat war. Hierfür spricht die Beschreibung des Salzes, welche sich auf ein in großen flachen Tafeln kristallisierendes Salz bezieht. Auch der von ihnen angegebene Schmelzpunkt von 85° stützt diese Annahme. Diese Temperatur liegt gerade in dem Intervall von $80-90^{\circ}$, in dem sich, wie nachgewiesen wurde, das wasserfreie Salz vollständig in dem abgespaltenen Wasser löst. Der CURTIUSsche Schmelzpunkt ist demnach als sogenannter „unechter“ anzusehen, d. h. die Temperatur, bei der sich ein wasserfreies Salz vollständig in seinem abgespaltenen Kristallwasser löst.

Doppelsalze des Hydrazinium(I)sulfats.

a) Allgemeines.

Wie bereits eingangs erwähnt wurde, existiert bisher nur eine geringe Anzahl von Doppelsulfaten, in denen das Hydrazinium(I)sulfat Komponente war. Bekannt sind bisher nur die Doppelsalze der Gruppe $Me(II)SO_6(N_2H_5)_2(I)SO_4$ mit den Sulfaten folgender zweiwertiger Metalle: Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cd. Sie sind bis auf das von W. TRAUBE und PASSARGE¹ erhaltene Chromhydrazinium(I)sulfat von CURTIUS und SCHRADER² dargestellt worden. Andere Hydrazinium(I)doppelsulfate wurden bisher nicht beschrieben. Es wurde vielmehr ihre Existenz, so derjenigen mit den Sulfaten der Alkalimetalle, der alkalischen Erden, des Magnesiums, sowie der vom Alauntypus in Abrede gestellt.

Um einen Überblick über das chemische Verhalten der Doppelsalzbildung des Hydrazinium(I)sulfats zu erhalten, war es infolge der geringen Zahl der bisher beschriebenen Doppelsulfate nötig, die Untersuchung in ziemlich weiten Grenzen durchzuführen. Ein

¹ l. c.

² l. c.

genauerer Eingehen auf das Studium der Gleichgewichte zwischen dem Hydrazinium(I)sulfat und den Sulfaten anderer Metalle mußte daher unterbleiben, obwohl manches der erhaltenen Doppelsalze zu einer näheren Untersuchung reizte.

Für die praktische Darstellung der Doppelsulfate könnte es bei oberflächlicher Betrachtung als gleichgültig erscheinen, welches der beiden Sulfate als Ausgangsmaterial anzuwenden ist, denn in der Lösung beider ist das Ion des einwertigen Hydrazins vorhanden. In Wirklichkeit besteht aber ein erheblicher Unterschied in der Verwendbarkeit beider, wie die nachfolgende Überlegung zeigt.

Die Darstellung eines Doppelsalzes ist, wenn die Versuchstemperatur seine Existenz zuläßt, abhängig von der Löslichkeit des betreffenden Doppelsalzes und der seiner Komponenten. Hierbei ist zu unterscheiden, ob das Doppelsalz oder eine der beiden Komponenten die geringere Löslichkeit besitzt. Ist das erstere der Fall, so kann bei dem Einengen der Lösung die Ausscheidung des Doppelsalzes ohne weiteres erfolgen. Seine Gewinnung bereitet keine Schwierigkeiten. Anders ist es jedoch, wenn eines der beiden Komponentensalze das weniger lösliche ist. Jetzt kristallisiert natürlich dieses Salz so lange aus, bis seine Löslichkeit unter den Versuchsverhältnissen der des Doppelsalzes gleichkommt. Dann erst ist dieses erhältlich. Die Möglichkeit, unter diesen Umständen durch fraktionierte Kristallisation ein Doppelsalz darzustellen, ist also abhängig von dem Unterschiede der Löslichkeit des in Frage stehenden Einzelsalzes und des Doppelsalzes. Ist dieser sehr groß, so wird die Darstellung des letzteren praktisch unmöglich.

Überträgt man die vorstehende Überlegung auf die Verwendung der beiden Hydrazinsulfate zur Darstellung von Doppelsalzen der primären Wertigkeitsstufe, so ergibt sich sofort, daß das Hydrazinium-(II)sulfat wegen seiner geringen Löslichkeit nicht benutzbar ist, sondern nur das leicht lösliche einwertige.

Zu berücksichtigen sind ferner bei der Darstellung von Doppelsalzen des Hydrazins seine reduzierenden Eigenschaften. So erhält man mit Salzen von Metallen, die in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten können, fast stets das Doppelsalz der niedrigsten.

b) Doppelsalzbildung mit den Sulfaten der Alkalimetalle.

Zunächst war zu prüfen, ob das Hydrazinium(I)sulfat mit den Sulfaten der Alkalimetalle und mit dem Ammoniumsulfat Doppelsalze bildet.

CURTIVS und SCHRADER hatten in ihrer bereits mehrfach genannten Arbeit die Darstellung solcher versucht, jedoch ohne Erfolg zu erzielen. Auch uns gelang es nicht, mit den beiden wichtigsten Alkalisulfaten, denen des Kaliums und Natriums, Doppelsalze zu erhalten, obwohl die Darstellungsbedingungen in sehr weiten Grenzen der Konzentrationen der Bestandteile und der Versuchstemperaturen variiert wurden. Demnach scheint ein Doppelsalz von diesen Sulfaten und dem Hydrazinium(I)sulfat nicht existenzfähig zu sein. Ebenso war es nicht möglich, ein Ammoniumhydrazinium(I)doppelsulfat herzustellen.

Dagegen führten die Bemühungen bei dem Lithiumsulfat zum Ziel. Mit diesem Salze bildet das Hydrazinium(I)sulfat ein wohldefiniertes, gut kristallisierendes Doppelsulfat der Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4$.

7.3 g Lithiumsulfat wurde mit der äquivalenten Menge Hydrazinium(I)sulfat (12 g) in 20 g Wasser gelöst, die Lösung filtriert und bei Zimmertemperatur über Schwefelsäure eingedunstet. Nach einigen Tagen schieden sich die Kristalle des Doppelsalzes aus, die durch scharfes Absaugen von der Mutterlauge befreit und zwischen Filtrierpapier getrocknet wurden.

Das Lithiumhydrazinium(I)sulfat besteht aus gut kristallisierenden, großen, klaren, farblosen Prismen, die sich in Wasser leicht lösen. Es ist an der Luft beständig, enthält kein Kristallwasser und besitzt nach der Analyse die Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4$, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht:

Analyse:

- 0.1512 g des Salzes verbrauchten 85.78 ccm Jodlösung (6.577 g Jod/l) entsprechend 23.8% N_2H_4 .
- 0.1165 g verbrauchten 64.87 ccm Jodlösung vom gleichen Titer entsprechend 23.37% N_2H_4 .
- 0.2350 g Salz ergaben 0.3991 g BaSO_4 entsprechend 70.0% SO_4 .
- 0.4212 g Substanz ergaben 0.1704 g Lithiumsulfat entsprechend 5.11% Li.

Berechnet für $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4$:

Li	5.10%
N_2H_4	23.50%
SO_4	70.15%

Gefunden:

5.11%	
23.8%	23.37%
70.0%	

Die Darstellung von Doppelsulfaten mit den beiden positivsten Alkalimetallen, dem Caesium und dem Rubidium, wurde nicht in Angriff genommen, da sie wegen der geringen chemischen Bedeutung dieser Metalle nur wenig Wesentliches zur Charakterisierung des Hydrazinium(I)sulfats beitragen konnten.

Der Vergleich mit den Alkalisulfatdoppelsalzen des Ammoniumsulfats zeigt, daß im großen und ganzen beide Radikale miteinander übereinstimmen. Bei beiden ist ein gleich zusammengesetztes Doppelsalz mit dem Lithiumsulfat vorhanden, ebenso bilden beide kein Kaliumdoppelsulfat. Ein Unterschied findet sich in ihrem Verhalten gegenüber dem Natriumsulfat, mit dem ein Hydrazinium(I)-doppelsulfat im Gegensatz zu dem Ammonium bisher nicht bekannt geworden ist. Doch ist es nicht ganz ausgeschlossen, daß auch ein Hydrazinium(I)natriumsulfat zu erhalten ist, das aber erst durch eine genaue Bestimmung des Gleichgewichts zwischen beiden Komponenten festgestellt werden kann. Diese Untersuchung mußte aber aus den bereits mitgeteilten Gründen unterbleiben.

c) Hydrazinium(I)magnesiumsulfat.

Das Hydrazinium(I)sulfat vereinigt sich mit dem Magnesiumsulfat zu einem Doppelsalze der Zusammensetzung $(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Äquivalente Mengen der beiden Salze (10 g $(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 13.7 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) werden gemeinsam in möglichst wenig Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wird filtriert und im Schwefelsäureexsikkator eingeeengt. Nach einigen Tagen fällt das Doppelsalz zum Teil in rosettenförmiger Anordnung aus. Es wird scharf abgesaugt und zwischen Filtrierpapier getrocknet.

Das Hydrazinium(I)magnesiumsulfat bildet farblose, klare Prismen, die sich in Wasser leicht lösen. An der Luft aufbewahrt verwittert es allmählich, ist aber in verschlossenen Gefäßen gut haltbar.

Analyse:

0.1376 g des Salzes verbrauchten 63.05 ccm Jodlösung (6.3375 g Jod/l) entsprechend 18.30% N_2H_4 .

0.1763 g verbrauchten 81.17 ccm Jodlösung des gleichen Titors entsprechend 18.39% N_2H_4 .

0.8594 g des Salzes ergaben 0.2602 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 6.61% Mg.

1.0466 g ergaben 0.3294 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 6.86% Mg.

0.6575 g Salz ergaben 0.8673 g BaSO_4 entsprechend 54.28% SO_4 .

Berechnet für $(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:

Gefunden:

N_2H_4	18.08%
Mg	6.85%
SO_4	54.18%
H_2O	20.32%

18.30%	18.39%
6.61%	6.86%
54.28%	
19.97%	

Das Magnesiumsulfat war das einzige Sulfat von den Metallen, die zur monoklinen Doppelsalzreihe des Ammoniumsulfats gehören, mit dem ein Hydrazinium(I)sulfatdoppelsalz bisher noch nicht erhalten worden war. Für die Doppelsalzbildung des Hydrazinium(I)sulfats

gewinnt es ein besonderes Interesse durch die bemerkenswerte Erscheinung, daß es sich von den übrigen schwer löslichen Hydraziniumdoppelsalzen mit den Metallen dieser Reihe in charakteristischer Weise unterscheidet, so daß es diesen Doppelsulfaten nicht anzureihen ist. Auf sein Verhalten ist bei der Besprechung der Doppelsalze dieser Gruppe ausführlicher zurückzukommen. Es neigt in seiner Zusammensetzung durchaus den monoklinen Doppelsulfaten des Ammoniums zu, weicht aber von diesen durch den geringeren Gehalt an Kristallwasser ab, denn es enthält nur vier Moleküle Wasser, jene aber sechs. Genau entspricht es dem Astrakanit, dem Natriummagnesiumsulfat, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, und dem Kaliummagnesiumsalz analoger Zusammensetzung.

d) Hydrazinium(I)calciumsulfat.

Die Darstellung von Doppelsalzen mit den Sulfaten der Erdalkalimetalle bereitet wegen der geringen Löslichkeit der letzteren Salze einige Schwierigkeiten. Diese lassen sich jedoch durch Anwendung geeigneter Maßnahmen überwinden, die sich logisch aus Betrachtungen auf Grund des Massenwirkungsgesetzes ableiten.

Die Prüfung auf Doppelsalzbildung mit dem Hydrazinium(I)sulfat beschränkten wir auf das am leichtesten löslichste Sulfat der alkalischen Erden, das Calciumsulfat.

Eine beinahe gesättigte Lösung von Hydrazinium(I)sulfat wurde mit überschüssigem, gefälltem Gips 2–3 Stunden auf dem Wasserbade digeriert und schließlich heiß von dem ungelöst gebliebenen Gips abfiltriert. Die heiße Lösung wurde langsam abgekühlt, bis sich zwischen 30–35° das Doppelsalz ausschied. Diese Temperatur ist für die Abscheidung genau innezuhalten, da bei weiterer Abkühlung Gips ausfällt. Das ausgeschiedene Doppelsalz wurde durch Zentrifugieren von der Mutterlauge getrennt und zwischen Filtrierpapier getrocknet.

Das Hydrazinium(I)calciumsulfat besteht aus viereckigen, farblosen Tafeln. In Wasser zerfällt es sofort in seine Komponenten, wobei sich Calciumsulfat ausscheidet. Infolge dieser Empfindlichkeit gegen Wasser ist es auch an der Luft unbeständig, an der es sich in gleicher Weise zersetzt. Es enthält wahrscheinlich kein Kristallwasser und besitzt demnach die Zusammensetzung: $(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$.

Von dem Ammoniumcalciumsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ unter-

scheidet es sich durch den Kristallwassergehalt.¹ Es entspricht ihm aber in der Darstellungsmethode und der Unbeständigkeit gegen Wasser.

Analyse:

0.0928 g Salz verbrauchten 52.1 ccm Jodlösung (6.0015 g Jod/l) entsprechend 21.24% N_2H_4 .

0.0956 g Salz gaben 0.1476 g BaSO_4 entsprechend 63.53% SO_4 .

0.1352 g Salz gaben 0.0604 g CaSO_4 entsprechend 13.08% Ca.

Berechnet für $(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$:

N_2H_4 21.48%

Ca 13.43%

SO_4 64.42%

Gefunden:

21.24%

13.08%

63.53%

e) Hydraziniumdoppelsulfate vom Alauntypus.

Von viel größerer Bedeutung für die Charakterisierung des Hydrazinium(I)sulfats als die bisher genannten Doppelsulfate ist seine Fähigkeit Alaune zu bilden. Es wurden die folgenden Alaune erhalten.

1. Hydrazinium(I)aluminiumalaun, $(\text{N}_2\text{H}_5)(\text{I})\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

20 g Hydrazinium(I)sulfatmonohydrat wurden in 25 ccm Wasser gelöst und zu einer heißen Lösung von 74 g Aluminiumsulfat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ in 25 ccm Wasser gegeben. Die erhaltene Lösung wurde filtriert und über Schwefelsäure eingedunstet. Nach wenigen Tagen schieden sich große Kristalle des Alauns aus. Zur Analyse wurde das Salz noch einmal umkristallisiert und dabei möglichst feinpulverig abgeschieden. Dieses Pulver wurde sorgfältig abgesaugt und zwischen Filtrierpapier getrocknet.

Der Aluminiumhydraziniumalaun $(\text{N}_2\text{H}_5)(\text{I})\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert in klaren, großen, farblosen Kristallen, welche Oktaederform zeigen. Sie besitzen die Eigentümlichkeit, meist auf einer Oktaederfläche zu kristallisieren, so daß vollständig ausgebildete Oktaeder nur selten zu erhalten sind, und die Kristalle vielmehr je nach der Auflagerungsfläche mehr oder weniger tafelig erscheinen. An der Luft verwittert der Alaun allmählich. In Wasser löst er sich ziemlich leicht. Seine Löslichkeit ist bei 25° größer als die des Aluminiumammoniumalauns²; es bestätigt sich also auch hier der Satz von der größeren Löslichkeit der Hydraziniumsalze gegenüber den Ammoniumsalzen.

100 g Lösung enthalten wasserfreien Alaun:

a) Hydraziniumalaun . . . 24.266 g = 0.096 Mole

b) Ammoniumalaun . . . 7.197 g = 0.030 Mole.

¹ Die Analysenwerte, die infolge von Substanzmangel nicht ganz einwandfrei sind, lassen die Annahme zu, daß diese Verbindung doch ein dem Ammoniumsalz entsprechendes Monohydrat ist. $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber: N_2H_4 20,25, Ca 12,66, SO_4 60,75, H_2O 571. — Diese Frage soll noch eingehender geprüft werden.

² POGGIALE. DAMMER, Handbuch d. anorg. Chem., Bd. 3, S. 105. 1893.

Die Löslichkeit des Hydraziniumalauns wurde in der gleichen Weise wie die des Hydrazinium(I)sulfats bestimmt.

Ebenso wie die Lösung des Ammoniumaluminiumalauns zersetzt sich diejenige des Hydraziniumalauns allmählich durch Hydrolyse unter Ausscheidung von $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Analyse:

0.2643 g Salz verbrauchten 44.25 ccm Jodlösung (6.33 g Jod/l) entsprechend 6.78% N_2H_4 .

0.2438 g Salz verbrauchten 41.62 ccm Jodlösung des gleichen Titors entsprechend 6.85% N_2H_4 .

1.0513 g Salz ergaben 0.1161 g Al_2O_3 entsprechend 5.86% Al.

0.3220 g Salz ergaben 0.3214 g BaSO_4 entsprechend 41.08% SO_4 .

0.3410 g Salz ergaben 0.3409 g BaSO_4 entsprechend 41.14% SO_4 .

Berechnet für $(\text{N}_2\text{H}_5)(\text{I})\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$:

Gefunden:

N_2H_4 6.84%

6.78% 6.85%

Al 5.79%

5.86%

SO_4 41.02%

41.08% 41.14%

2. Hydrazinium(I)chromalaun $(\text{N}_2\text{H}_5)(\text{I})\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Die Darstellung eines Chromalauns erfordert die Innehaltung bestimmter Versuchsbedingungen, die von der chemischen Natur des Chromisulfats abhängig sind.

Von den beiden Modifikationen des Chromisulfats besitzt nur die violette die Fähigkeit Kristalle zu bilden, während die grüne bei dem Einengen ihrer Lösung zu einer amorphen, sirupösen Masse erstarrt.

Demnach war es notwendig, bei der Darstellung eines Hydraziniumchromalauns innerhalb des Existenzgebietes der violetten Modifikation, also bei niedriger Temperatur, zu arbeiten.

50 g Kaliumchromalaun wurden in kaltem Wasser gelöst und aus dieser Lösung mit der berechneten Menge 10%igen Ammoniaks (5.11 g) das Chromihydroxyd kalt gefällt. Nach dem Absitzen wurde es auf der Nutsche abgesaugt, gut mit kaltem Wasser gewaschen, noch feucht in eine Porzellanschale abgeklatscht und dann unter Eiskühlung allmählich in der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure (14.43 g) gelöst. Die so erhaltene Lösung des violetten Chromisulfats konnte ohne weiteres zur Darstellung des Alauns verwandt werden. Zu diesem Zweck wurde die Lösung zu der äquivalenten Menge Hydrazinium(I)sulfat (9 g) in wenig kaltem Wasser hinzugefügt und das Gemisch beider Lösungen filtriert. Nachdem die Lösung des Alauns einige Tage bei Zimmertemperatur (15–20°) über Schwefelsäure aufbewahrt worden war, schieden sich die Oktaeder des Alauns aus, die zur Analyse abgesaugt und zwischen Filtrierpapier getrocknet wurden.

Das auf diese Weise erhaltene Produkt ist nicht ganz rein, wie die Analyse ersehen läßt. Außerdem ist die Ausbeute bei diesem Verfahren eine geringe, da die violette Lösung sich nach dem Ausscheiden der ersten Alaunkristalle rasch in die grüne verwandelte, aus der keine Kristalle mehr erhalten werden können. Der Versuch, durch Anwendung einer niedrigeren Temperatur die Ausbeute zu verbessern, blieb ergebnislos, denn bei Temperaturen von 8–12° fiel, wie mehrfach wiederholte Versuche lehrten, nur violettes Chromsulfat aus, so daß bei der angegebenen höheren Temperatur gearbeitet werden mußte.

Der Hydrazinium(I)chromalaun, $(\text{N}_2\text{H}_5)(\text{I})\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, bildet kleine, violette, undurchsichtige, im Gegensatz zum Hydrazinium(I)-aluminiumalaun gut ausgebildete Oktaeder, die sich in Wasser ziemlich leicht lösen. Er ist darum bemerkenswert, weil er eines der wenigen Hydraziniumdoppelsalze ist, in denen das Metall der anderen Komponente nicht in der niedrigsten Wertigkeitsstufe auftritt.

Analyse:

Die angegebenen Werte entstammen zwei verschiedenen Produkten, A und B, die nach dem geschilderten Verfahren erhalten wurden. Sie sind nicht befriedigend, zeigen aber, daß das erhaltene Salz jedenfalls ein Chromhydraziniumalaun war.

- A. 0.1107 g Salz verbrauchten 14.67 ccm Jodlösung (6.4221 g Jod/l) entsprechend 5.36% N_2H_4 .
 0.1210 g Salz verbrauchten 16.9 ccm Jodlösung des gleichen Titors entsprechend 5.65% N_2H_4 .
 0.1308 g Salz ergaben 0.1007 g BaSO_4 entsprechend 39.9% SO_4 .
 0.2721 g Salz ergaben 0.0435 g Cr_2O_3 entsprechend 10.94% Cr.
- B. 0.2783 g Salz verbrauchten 36.77 ccm Jodlösung (6.4221 g Jod/l) entsprechend 5.35% N_2H_4 .
 0.6263 g Salz verbrauchten 43.52 ccm Jodlösung des gleichen Titors entsprechend 5.4% N_2H_4 .
 0.2721 g Salz ergaben 0.2654 g BaSO_4 entsprechend 40.15% SO_4 .
 0.2391 g Salz ergaben 0.0378 g Cr_2O_3 entsprechend 10.80% Cr.

Berechnet für den Alaun:

Gefunden:

		A.	B.
N_2H_4	6.49%	5.36% 5.65%	5.35% 5.4%
Cr	10.54%	10.92%	10.80%
SO_4	38.95%	39.92%	40.15%

f) Doppelsulfate des Typus $(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4 \cdot \text{Me}(\text{II})\text{SO}_4$.

Die Doppelsulfate der Zusammensetzung $(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4 \cdot \text{Me}(\text{II})\text{SO}_4$ mit den Metallen $\text{Me} = \text{Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cd}$, sind bis auf das von W. TRAUBE und PASSARGE dargestellte Chromhydrazinium-

sulfat von CURTIUS und SCHRADER erhalten worden, wie an anderer Stelle bereits mitgeteilt wurde. Ihre Bildung erfolgt aus Lösungen äquivalenter Mengen der Komponenten ohne Schwierigkeit. Charakteristisch für sie ist ihre geringe Löslichkeit in Wasser, die sich bei einzelnen, wie dem Hydrazinium(I)kupfersulfat, zur vollständigen Unlöslichkeit steigert.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Doppelsalzen des Hydrazinium(I)sulfats unterscheidet sich diese Reihe von Salzen in auffälliger Weise von den entsprechenden Ammoniumdoppelsulfaten, den Salzen der sogenannten monoklinen Doppelsalzreihe, welche mit 6 Molekülen Wasser kristallisieren und leicht löslich sind. Sie sind daher auch nicht den Ammoniumdoppelsulfaten an die Seite zu stellen, wie gegenüber der in der Literatur verbreiteten gegenteiligen Ansicht hervorgehoben sei. Eine Erklärung für ihr abweichendes Verhalten ist bisher noch nicht gegeben worden.

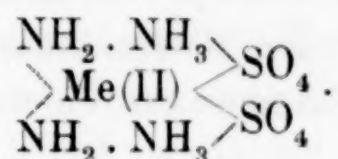
Im allgemeinen ist anzunehmen, daß die Ammoniumdoppelsulfate der genannten Metalle eine komplexe Metallschwefelsäure der Zusammensetzung $\text{Me}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2\text{H}_2$ enthalten, so daß für die Salze selbst die Konstitution $\text{Me}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2(\text{Me}^{\text{I}})_2$ in Betracht kommt, wo Me^{II} eines der obengenannten zweiwertigen Metalle, Me^{I} ein einwertiges Metall, wie Natrium, Kalium und ähnliche, oder auch ein einwertiges Radikal, wie Ammonium oder ein Amin, bedeuten kann. Physikochemische Bestimmungen, wie Leitfähigkeitsmessungen, Löslichkeitsbestimmungen, Gefrierpunktserniedrigungen, die bei diesen Salzen in großer Zahl ausgeführt worden sind, machen das Vorhandensein eines solchen Komplexes, vor allem in konzentrierten Lösungen wahrscheinlich. Von besonderer Beweiskraft sind hier Überführungsversuche. W. PFANHAUSER¹ wies nach, daß in der konzentrierten Lösung des Nickelammoniumsulfats das Nickel als Bestandteil einer komplexen Metallschwefelsäure zur Anode wandert. Das gemeinsame Charakteristikum aller dieser Doppelsulfate ist die leichte Löslichkeit, und die geringe Festigkeit der komplexen Metallsäure, die sich in der verdünnten wässrigen Lösung weitgehend in die Komponenten bzw. deren Ionen spaltet.

Die Doppelsalze des Hydrazinium(I)sulfats besitzen diese Eigenschaften nicht. Sie sind wenig löslich und zeigen zum Teil eine erhebliche Beständigkeit gegen Wasser. Selbst bei längerem Digerieren mit Wasser findet bei einzelnen nur eine geringfügige

¹ Zeitschr. f. Elektrochem. 7 (1901), 435.

Zersetzung statt. Sie können daher auch nicht die gleiche Konstitution wie die vorhin beschriebenen Doppelsulfate dieser Metalle haben, vielmehr ist der Unterschied im Verhalten durch eine Verschiedenheit ihres molekularen Baues zu erklären.

Ein konstitutiver Einfluß ist bei dem Hydrazin in der Fähigkeit des Stickstoffatoms der zweiten Aminogruppe, ebenfalls Affinitätswirkungen auszuüben, vorhanden. Diese Gruppe kann nämlich durch Nebenvalenz an das Metallatom gebunden sein. Man hätte dann die Hydraziniumdoppelsulfate dieser Gruppe als sogenannte innere Komplexe aufzufassen, in denen ein Molekül im Sinne WERNERS durch Haupt- und durch Nebenvalenz an ein anderes gekettet ist. Schematisch wird diese Art der Bindung durch das folgende Bild wiedergegeben.



Die ausgezogenen Striche stellen Verbindung durch Hauptvalenz, die gebrochenen durch Nebenvalenz dar.

Das Hydraziniumion ist hier also doppelt gebunden: Ionogen oder durch Hauptvalenz an die SO_4 -Gruppe, durch Nebenvalenz an das Metallatom.

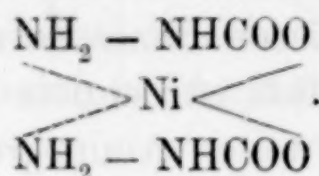
Der experimentelle Beweis für diese Konstitution konnte nicht geführt werden, doch lassen sich einige Tatsachen anführen, die sie sehr wahrscheinlich machen.

Es ist eine häufig auftretende Eigenschaft des Stickstoffatoms einer Aminogruppe, eine Nebenvalenz unter Bildung eines inneren Komplexsalzes zu betätigen, wenn es dem durch Hauptvalenz an das Metallatom geketteten Molekülteil räumlich nahesteht. Nachgewiesen ist es für eine große Zahl Salze der α - und β -Aminofettsäuren. So zeigt beispielsweise das Kupfersalz der Aminoessigsäure, des Glykokolls, deutlich das Verhalten eines komplexen Salzes, wie es sonst nur durch direkte Anlagerung von Ammoniak an das Kupferatom entsteht.¹ Andere Aminofettsäuren bilden ähnliche Salze, so das α -Alanin, das α -Leucin und andere mehr.

Von besonderer Beweiskraft für die angenommene Konstitution ist die Tatsache, daß auch der freien Aminogruppe des Hydrazins die Eigenschaft, eine solche Nebenvalenzwirkung auszuüben, innewohnt. A. CALLEGARI stellte fest, daß das Kupfer- und das Nickel-

¹ A. CALLEGARI, *Gazzetta chimica italiana* 36, II, S. 63.

salz der Hydrazinkarbonsäure sich nicht wie einfache Salze, sondern wie komplexe verhalten, so daß sie folgendermaßen zusammengesetzt sein müssen.



Wie bereits betont wurde, ist es für das Zustandekommen eines solchen inneren Komplexsalzes notwendig, daß sich die durch Haupt- und Nebenvalenz an das Metallatom geketteten Atome im Molekül nahestehen. Diese Bedingung ist in den Hydraziniumdoppelsulfaten erfüllt, denn ihre Zusammensetzung ist, wie der Vergleich der beiden Konstitutionsbilder lehrt, mutatis mutandis die gleiche, wie die der inneren Komplexsalze der Hydrazinkarbonsäure. Somit ist die Möglichkeit für das Vorhandensein eines inneren Komplexes in ihnen vorhanden.

Man könnte gegen die angenommene Konstitution den Einwand erheben, daß allein die Anwesenheit des Hydrazins, ohne daß die Bildung eines inneren Komplexes anzunehmen wäre, die auffallende Änderung der Eigenschaften gegenüber denen der Ammoniumdoppelsulfate hervorrufen könnte. Dieser Einwand wird aber widerlegt durch das Verhalten der zuerst beschriebenen Doppelsalze des Hydrazinium(I)sulfats, die alle den Charakter echter Doppelsalze, der sich in der Bildung eines nur schwachen, in Wasser zum größten Teil gespaltenen Komplexes äußert, zeigen. Hier ist vor allem das Magnesiumhydraziniumsulfat anzuführen.

Bei den monoklinen Ammoniumdoppelsulfaten ist das Magnesiumdoppelsulfat ein Glied dieser Reihe und schließt sich den übrigen Doppelsulfaten in Zusammensetzung und Verhalten vollkommen an. Das Hydrazinium(I)magnesiumsulfat unterscheidet sich aber durchaus von den entsprechenden Doppelsalzen des Hydrazinium(I)sulfats, da es den Charakter eines normalen Doppelsalzes besitzt. Würde also die Ersetzung des Ammoniums durch das Hydrazin die Änderung der Eigenschaften hervorrufen, so müßte das Hydrazinium(I)magnesiumsulfat ebenso wie die anderen Doppelsulfate ohne Wasser kristallisieren und wenig löslich sein. Da dies jedoch nicht der Fall ist, so muß die Ursache für das eigenartige Verhalten der Hydraziniumdoppelsulfate eine andere sein, die eben in der besonderern Art der Konstitution zu suchen ist.

Die bisher vorliegenden Angaben über innere Komplexsalze

zeigen, daß diese gewöhnlich, wenn es sich nicht um solche wenig stabiler Körper handelt, sehr beständig sind. Auf die Anwesenheit eines sehr beständigen Komplexes in den Hydraziniumdoppelsulfaten weisen die Eigenschaften dieser Salze hin, zunächst ihre geringe Löslichkeit. Diese ist aus den Eigenschaften der Komponenten heraus nicht zu erklären, da das Hydrazinium(I)sulfat außerordentlich leicht löslich ist, und auch die Metallsulfate eine erhebliche Löslichkeit besitzen. Diese schwerwiegende Änderung der Löslichkeit bei Zusammentritt zweier leichtlöslicher Körper wird daher durch die besondere Art des molekularen Baues bedingt sein. Dieser muß aber anderer Natur sein als der der gewöhnlichen Doppelsalze, denn bei keinem dieser Salze findet eine so schroffe Änderung in den Eigenschaften der Ausgangssalze statt.

Für das Vorliegen eines starken Komplexes spricht auch die große Widerstandsfähigkeit dieser Salze. So sind die sonst kaum haltbaren Verbindungen leicht oxydabler Metalle, wie die des zweiwertigen Eisens und ganz besonders des zweiwertigen Chroms, in der Form der Hydraziniumdoppelsulfate von einer erheblichen Widerstandsfähigkeit. W. TRAUBE und PASSARGE begründen diesen Widerstand gegen die Oxydation mit der Anwesenheit des Hydrazins, das infolge seiner reduzierenden Eigenschaften der Oxydation entgegenwirkt. Diese Ansicht kann aber nicht die Ursache für die Beständigkeit der Salze zum Ausdruck bringen, denn nach Zerstörung des Komplexes, durch Zusatz einer Säure oder eines anderen chemischen Agens, findet selbst bei Gegenwart des reduzierend wirkenden Hydrazinions eine rasche Oxydation statt, wie die genannten Forscher in bezug auf das Hydrazinium(I)chromosulfat selbst mitteilen. Die Erscheinung herabgeminderter Reaktionsfähigkeit von sonst chemisch sehr aktiven Körpern, wie sie bei den angeführten Salzen zutage tritt, deutet auf eine weitgehende Absättigung ihrer chemischen Affinität hin, die jedenfalls durch die angenommene doppelte Bindung in einem inneren Komplex bewirkt wird.

Der experimentelle Nachweis für die angenommene Konstitution konnte nicht erbracht werden. Das beruht im wesentlichen auf der geringen Löslichkeit dieser Salze, die sie für eine eingehendere Untersuchung unzugänglich macht. Eine Ausnahme bildete nur das Nickelhydrazinium(I)sulfat. Von diesem Salze ließen sich bei Eistemperatur übersättigte Lösungen herstellen, die sich als ziemlich haltbar erwiesen. Da in einer übersättigten Lösung gegenüber der normalen Lösung keine Änderung der Eigenschaften des gelösten Körpers

eintritt, so schien sich hier ein Weg zu bieten, auf dem ein Einblick in die Konstitution dieser Salzgruppe zu erlangen war. Diese Hoffnung erwies sich jedoch als trügerisch. Bei der näheren Untersuchung stellte es sich heraus, daß die Lösung für den gewünschten Zweck nicht zu verwenden war, obwohl mannigfache Versuche nach den verschiedensten Richtungen hin unternommen wurden. So ließ sich die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts nicht ausführen, da durch die Rührung die Übersättigung aufgehoben wurde und das feste Doppelsulfat ausfiel. Elektrische Messungen, wie die Bestimmung der Leitfähigkeit, konnten nicht durchgeführt werden, da sich das Hydrazin in solchen Lösungen am Platin katalytisch zersetzt. Schließlich wurde versucht, aus der Nickelionenkonzentration in der Lösung einen Schluß auf die Zusammensetzung des Salzes zu ziehen. Diese Konzentration mußte bei Anwesenheit seines inneren Komplexes eine sehr geringe sein.

Die Bestimmung sollte durch die Messung der elektromotorischen Kraft einer Nickelionenkonzentrationskette in bekannter Weise ausgeführt werden.

Auch diese Methode führte nicht zum Ziele. Ließ man ein derart zusammengesetztes Element unter Benutzung der Nickelhydrazinium(I)sulfatlösung arbeiten, so fielen Hydrazinate aus, die sich an der Elektrode festsetzten und infolgedessen, abgesehen von der dadurch bedingten Änderung der Konzentration eine Messung unmöglich machten.

Angeichts des Fehlschlagens aller Versuche, einen experimentellen Beweis für das Vorhandensein eines inneren Komplexes in diesen Hydrazinium(I)sulfaten zu erbringen, bleibt man auf die theoretische Ableitung der Konstitution aus den Eigenschaften der Salze und ihrer Analogie mit ähnlich gebauten Körpern beschränkt, die aber der Existenz der angenommenen Zusammensetzung einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit verleihen.

Hydrazinato-triaquonickelsulfat.

Das Auftreten von Hydrazinaten bei den Versuchen, die Konstitution der eben behandelten Salze zu bestimmen, lenkte die Aufmerksamkeit auf diese Art komplexer Salze des Hydrazins, welche in ihrer Zusammensetzung den Ammoniakaten entsprechen.

Derartige Verbindungen wurden zuerst von CURTIUS und SCHRADER¹ dargestellt. Später haben HOFMANN und MARBURG²,

¹ l. c.

² *Liebigs Ann.* 305, 191.

FRANZEN und O. VON MEYER¹, FRANZEN und LUCKING², sowie W. TRAUBE und PASSARGE³ darüber berichtet. Die für die Systematik dieser Gruppe wichtigste Arbeit ist diejenige von FRANZEN und O. VON MEYER.

Nach den Untersuchungen dieser Forscher tritt das Hydrazin in den Hydrazinaten stets als Diamin auf, denn es gelang nicht, mehr als drei Hydrazinmoleküle an ein Metallatom zu ketten, selbst bei Anwendung eines Überschusses des Stoffes. Ebenso wie bei den analogen Verbindungen anderer Diamine genügen also drei Hydrazinmoleküle, um die WERNERSche Maximalkoordinationszahl 6 zu erreichen. Die Versuche, durch Substitution des Ammoniaks in den Ammoniakaten mittels Hydrazins Hydrazinate höheren Gehalts zu erhalten, führten zu dem gleichen Ergebnis. Selbst wenn man von der an Ammoniak reichsten Verbindung, einem Hexaammoniakat, ausging, gelang es nicht, mehr als drei Hydrazinmoleküle an das Metallatom zu ketten.

Von den Hydrazinaten der Sulfate, die im vorliegenden Zusammenhang besonders interessieren, sind bisher zwei Reihen dargestellt worden, solche mit zwei und drei Molekülen Hydrazin. Dihydrazinate sind bisher mit Zn, Cd, Mn, Cr, Hg^{II} erhalten worden, Trihydrazinate mit den Sulfaten von Ni und Co.

Alle diese Hydrazinate sind unter Anwendung eines Überschusses von Hydrazin dargestellt worden, so daß stets die Verbindungen mit dem Maximalgehalt an Hydrazin entstehen mußten. Es lag nahe, zu untersuchen, welche Verbindungen bei Anwendung geringerer Mengen des Hydrazins sich bilden würden.

Wir beschränkten uns darauf, beim Nickelsulfat, wo die Verhältnisse nach entsprechenden Vorversuchen als einfach erkannt wurden, näher auf diese Frage einzugehen. Gibt man zu einer Lösung von Nickelsulfat Hydrazinsulfat, so fällt zunächst das rotviolette Trihydrazinat aus, das sich beim Schütteln mit blauer Farbe löst. Aus der blauen Lösung scheidet sich nach kurzem Stehen ein prächtig kristallisierendes, blaues Salz der Zusammensetzung $\text{NiSO}_4(\text{N}_2\text{H}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aus, das als Triaquonickelosulfatmonohydrazinat zu bezeichnen ist. Diese Verbindung stellt einen neuen Hydrazinat-typus dar, über dessen Konstitution wegen der Schwerlöslichkeit sich vorläufig jedoch Näheres nicht aussagen läßt, um so weniger, als

¹ Z. anorg. Chem. 60, 247.

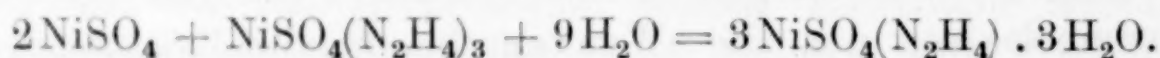
² Z. anorg. Chem. 70, 245.

³ l. c.

mit den Sulfaten anderer Metalle ähnlich zusammengesetzte Hydrazinate nicht erhalten werden konnten.

Hydrazinato-triaquonickelosulfat.

Zur Darstellung des Triaquomonohydrazinatnickelosulfats wurde das Trihydrazinatnickelosulfat in überschüssigem Nickelosulfat zur Lösung gebracht. Die Umsetzung beider unter Bildung des Monohydrazinats wird durch die folgende Gleichung wiedergegeben.



Dementsprechend werden zwei Moleküle Nickelsulfat (20 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) in einem 250 ccm fassenden Kolben in ungefähr 150 ccm Wasser gelöst und dazu unter gelindem Erwärmen ein Molekül Nickelsulfattrihydrazinat (8.9 g $\text{NiSO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_3$), das nach der Vorschrift von FRANZEN und O. VON MEYER¹ hergestellt worden war, gegeben. Sobald sich dieses vollständig gelöst hat, wird die entstandene, tiefblaue Lösung in eine geräumige Kristallisierschale filtriert, abgekühlt und über Schwefelsäure eingedunstet. Am nächsten Tage schied sich das Salz aus. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet.

Um ein analytisch reines Produkt zu erhalten, ist es nötig, bei diesem Verfahren für die größte Reinheit der Ausgangsprodukte zu sorgen. Man verwende kobaltfreies, unkristallisiertes Nickelsulfat und filtriere die Reaktionslösung wiederholt. Ferner ist es nötig, in verdünnter Nickelsulfatlösung zu arbeiten, um Einschlüsse von Nickelsulfat zu vermeiden. Diese Vorsichtsmaßregeln sind peinlich innezuhalten, denn ihre Außerachtlassung gibt ein stark verunreinigtes Monohydrazinat. Bei den ersten Versuchen zur Gewinnung dieser Verbindung, die mit den gewöhnlichen, käuflichen Reagenzien vorgenommen wurden, erhielten wir stets Produkte, die äußerlich zwar einen einheitlichen Eindruck machten, deren Analysen jedoch eine bestimmte Zusammensetzung nicht erkennen ließen. Dies machte sich besonders unangenehm in der Bestimmung der Schwefelsäure bemerkbar, bei der die Analysen verschiedener Teile der gleichen Ausfällung Unterschiede von mehreren Prozenten aufwiesen. Erst die konsequente Durchführung der angegebenen Vorsichtsmaßregeln führte zu einem Produkte, dessen Analyse befriedigende Werte für die einzelnen Bestandteile ergab.

¹ l. c.

Das Hydrazinato-triaquonickelsulfat, $\text{NiSO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)3\text{H}_2\text{O}$, besteht aus tiefblauen, gut ausgebildeten, flachen, sechseckigen Tafeln. Das Salz ist in Wasser sowie in absolutem Alkohol unlöslich, an der Luft ist es beständig, verliert aber durch Erhitzen über 100° alles gebundene Wasser. Durch kochendes Wasser wird es unter Abscheidung eines flockigen, grünlichen Körpers, wahrscheinlich Nickelhydroxyd, zersetzt. Verdünnte Säuren zerstören den Komplex unter Bildung der entsprechenden Hydraziniumsalze. Ätzalkalien zersetzen das Salz ebenfalls unter Ausscheidung von Nickelhydroxyd, in konzentriertem Ammoniak löst es sich leicht mit blauvioletter Farbe.

Analyse:

Zur Hydrazinbestimmung wurde das Salz in verdünnter Schwefelsäure gelöst und das Hydrazin jodometrisch bestimmt. Die Schwefelsäure wurde nach Zerstörung des Hydrazins durch einen geringen Überschuß von Natriumnitrat als BaSO_4 gefällt und gewogen. Das Nickel wurde schnell-elektrolytisch abgeschieden.

0.1755 g der Substanz verbrauchten 56.91 ccm Jodlösung (6.577 g Jod/l) entsprechend 13.62% N_2H_4 .

0.2189 g verbrauchten 74.56 ccm Jodlösung (6.182 g Jod/l) entsprechend 13.29% N_2H_4 .

0.7229 g Substanz ergaben 0.1785 g Nickel entsprechend 24.69% Ni.

0.1841 g ergaben 0.1753 g BaSO_4 entsprechend 39.13% SO_4 .

0.3211 g Salz verloren 0.0718 g H_2O entsprechend 22.36% H_2O .

Berechnet für $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})_3\cdot\text{SO}_4$:

Gefunden:

N_2H_4	13.31%	13.62%	13.29%
Ni	24.36%	24.69%	
SO_4	39.89%	39.13%	
H_2O	22.44%	22.36%	

Hydrazinium(II)sulfat.

Das Hydrazinium(II)sulfat, $\text{N}_2\text{H}_6(\text{II})\text{SO}_4$, ist ebenso wie das einwertige Sulfat von TH. CURTIUS und JAY¹ dargestellt worden. Die Nachprüfung seiner Eigenschaften ergab eine weitgehende Bestätigung der bisherigen Angaben, so daß nur in einigen Punkten Ergänzungen vorgenommen wurden.

Das Hydrazinium(II)sulfat kristallisiert wasserfrei in farblosen Tafeln oder Prismen, die dem rhombischen System angehören. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, bedeutend mehr in warmen, in Alkohol ist es unlöslich. Zur Ergänzung dieser Angabe wurde seine Löslichkeit in Wasser bei verschiedenen Temperaturen in dem Intervall von $20-80^\circ$ bestimmt.

¹ l. c.

Apparatur und Durchführung dieser Bestimmung waren die gleiche wie bei der Messung der Löslichkeit des Hydrazinium(I)sulfats. Die Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur ist graphisch auf Seite 59 dargestellt worden. Erhalten wurden die in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Werte.

Temperatur	g Salz in 100 g Lösung	g Salz in 100 g H ₂ O	Mol Salz in 1 Liter
20°	2.794	2.861	0.220
25°	3.302	3.415	0.260
30°	3.746	3.892	0.299
40°	3.987	5.249	0.404
50°	6.538	6.995	0.538
60°	8.322	9.077	0.698
70°	10.495	11.726	0.902
80°	12.580	14.39	1.107

Die Dissoziation des Salzes wurde von CURTIUS und SCHULZ¹ nach der kryoskopischen Methode bestimmt. Sie fanden eine Spaltung in zwei Ionen, wie die folgenden Daten zeigen:

p	Δt	i
0.3094	0.085	1.88
0.6122	0.185	2.07
0.9587	0.30	2.14

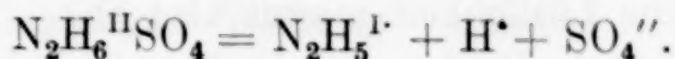
p ist der Prozentgehalt der Lösung an Salz, Δt die beobachtete Gefrierpunkterniedrigung, i der VAN'T HOFFsche Faktor. Nach dieser Bestimmung würde also das Sulfat vornehmlich in das zweiwertige Hydrazinium $N_2H_6^{II+}$ und SO_4^{--} -Ion zerfallen.

Diese Art der Dissoziation widerspricht aber allen Erfahrungen, die bisher an Salzen des zweiwertigen Hydrazins gemacht worden sind. Ferner zeigt die Messung die Eigentümlichkeit, daß die Dissoziation des Salzes mit steigender Konzentration zunimmt, ein Verhalten, das in keiner Weise aus den Eigenschaften des Hydrazinium(II)-sulfats erklärt werden konnte. So erschien es nötig, die Bestimmung zu wiederholen. Hierbei wurden die folgenden Werte erhalten:

p	Δt	i
0.311	0.125	2.81
0.828	0.305	2.57
1.291	0.426	2.30

¹ Journ. prakt. Chem. [2] 42, 521.

Die Resultate zeigen, daß das Hydrazinium(II)sulfat in drei Ionen, also wie alle Salze des zweiwertigen Hydrazins in einwertiges Salz und freie Säure zerfällt. Die Dissoziationsgleichung ist demnach:

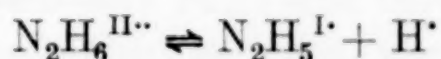


Ebenso erfolgt die Dissoziation in normaler Weise, da sie mit steigender Konzentration abnimmt. In den früheren Messungen ist daher das Vorliegen eines Irrtums anzunehmen.

Doppelsalzbildung des Hydrazinium(II)sulfats.

Doppelsalze, die sich von dem zweiwertigen Hydraziniumsulfat ableiten, sind bisher nicht erhalten worden. Diese Erscheinung findet ihren Grund darin, daß das Hydrazinium(II)sulfat in seiner wässrigen Lösung in das einwertige Sulfat und Schwefelsäure zerfällt. Experimentell nachgewiesen ist die Unbeständigkeit des zweiwertigen Hydrazinions bisher nur in stark verdünnten Lösungen, nicht aber in gesättigten, die für die Darstellung von Doppelsalzen hauptsächlich in Betracht kommen.

Auch dieser Nachweis wurde durch die Beobachtung der Löslichkeitsbeeinflussung des Salzes bei Zusatz eines gleichionigen Elektrolyten zu seiner gesättigten Lösung geführt. Da das zweiwertige Ion in einwertiges und Wasserstoffion entsprechend der Gleichung:



zerfällt, so läßt sich aus der Anwesenheit oder dem Fehlen des Wasserstoffions ein Schluß auf die Beständigkeit des Hydrazinium(II)ions ziehen. Setzt man also zu einer gesättigten Lösung von Hydrazinium(II)sulfat einen wasserstoffionenbildenden Stoff, so muß, falls das Ion $\text{N}_2\text{H}_6^{\text{II}}$, wie angegeben, zerfällt, die Löslichkeit des Sulfats mit steigender Konzentration des zugesetzten Körpers abnehmen, solange dieser nicht chemisch auf das Hydraziniumion einwirkt. Nach dem Massenwirkungsgesetz besteht nämlich in der gesättigten Lösung des Hydrazinium(II)sulfats im Einklang mit seiner Dissoziationsgleichung im wesentlichen das folgende Gleichgewicht zwischen nichtdissoziiertem Sulfat und den Spaltungsprodukten

$$\frac{[\text{N}_2\text{H}_5^{\text{I}}][\text{H}^+][\text{SO}_4^{\text{II}}]}{[\text{N}_2\text{H}_6^{\text{II}}\text{SO}_4]} = k.$$

Fügt man zu der gesättigten Lösung eine Säure, so wird die Wasserstoffionenkonzentration vermehrt und das Gleichgewicht gestört.

Infolgedessen muß undissoziiertes Sulfat sich aus den Spaltungsprodukten zurückbilden und da die Lösung bereits damit gesättigt ist, infolge Überschreitung des Löslichkeitsprodukts das neugebildete Salz ausfallen. Die Löslichkeit nimmt also ab.

Praktisch wurde die Prüfung auf die Anwesenheit von Wasserstoffionen in der Weise ausgeführt, daß die Löslichkeit des Hydrazinium(II)-sulfats bei 25° unter Zusatz verschiedener Säuren in steigender Konzentration bestimmt wurde. Apparatur und Ausführung waren die gleiche wie bei den übrigen Löslichkeitsbestimmungen. Als Säuren

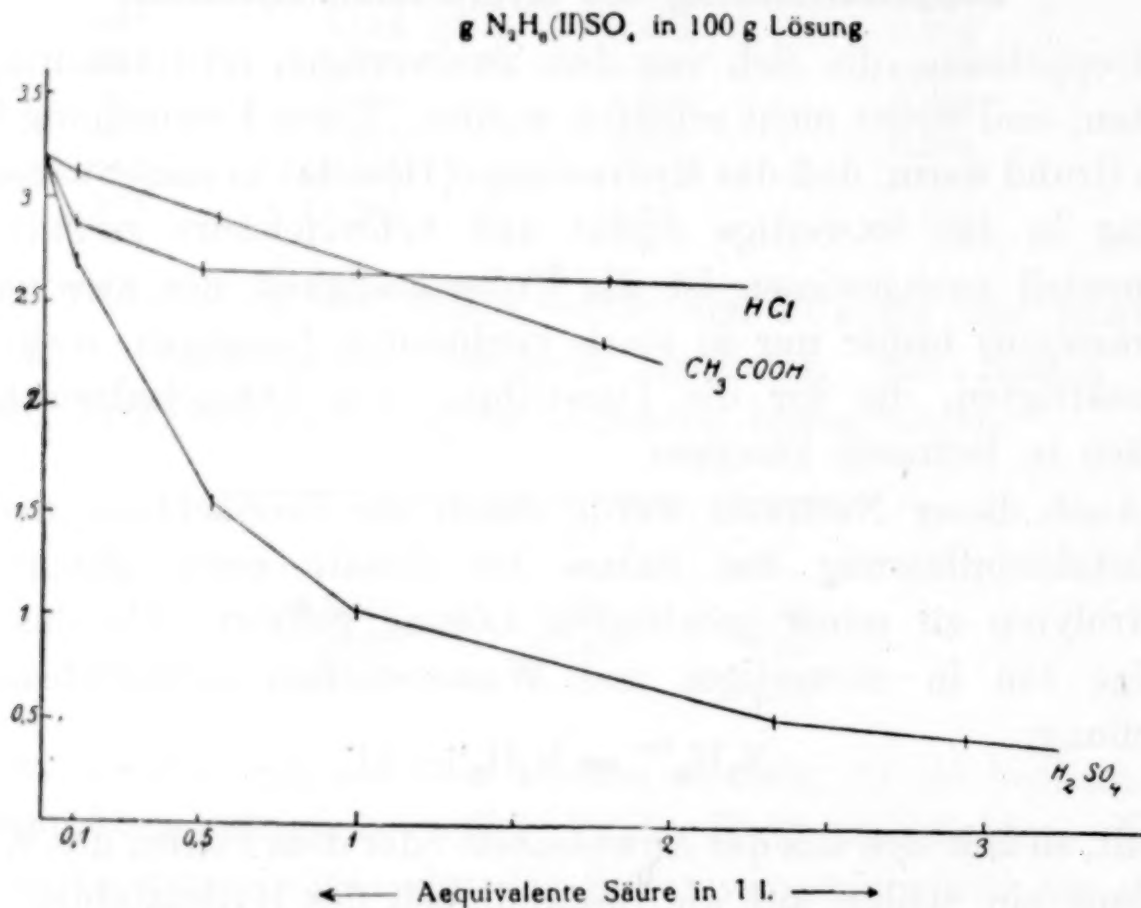


Fig. 2.

wurden Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure gewählt. Die Resultate sind in Figur 2 graphisch dargestellt, wobei zum besseren Vergleich die Konzentrationen der verschiedenen Säuren in äquivalenten Mengen eingetragen wurden.

1. Löslichkeit des Hydrazinium(II)sulfats in Schwefelsäure.

g Schwefelsäure im Liter	g Salz in 100 g Lösung
—	3.302
0.4897	3.143
4.887	2.680
26.59	1.541
49.00	1.026
116.18	0.518
144.18	0.4318

Wie im voraus zu erwarten war, bewirkt der Zusatz von Schwefelsäure eine starke Erniedrigung der Löslichkeit des Hydrazinium(II)-sulfats, da das Schwefelsäureion und das Wasserstoffion ihre die Löslichkeit herabsetzende Wirkung vereinen. Die Abnahme der Löslichkeit ist zunächst eine sehr starke, um sich schließlich mit steigender Konzentration der Säure einem Minimum zu nähern. Der Zusatz der Schwefelsäure gibt keinen endgültigen Beweis für die Anwesenheit von Wasserstoffionen in der Lösung, da der Abfall der Löslichkeit auch durch das SO_4 -ion bewirkt sein könnte. Es wurde deshalb auch die Löslichkeit des Salzes in Salzsäure bestimmt, in der nur das Wasserstoffion eine Verringerung der Löslichkeit hervorrufen konnte.

2. Löslichkeit des Hydrazinium(II)sulfats in Salzsäure.

g Salzsäure im Liter	g Salz in 100 g Lösung
—	3.302
0.3645	3.156
3.645	2.876
18.25	2.652
36.45	2.639
66.08	2.615

Der Einfluß der Salzsäure zeigt sich in einer zunächst starken, mit steigender Konzentration geringer werdenden Abnahme der Löslichkeit. Da diese nur durch die Anwesenheit des Wasserstoffions hervorgerufen werden kann, so ist der Nachweis der Spaltung des zweiwertigen Hydrazinions in einwertiges Hydrazinion und Wasserstoffion auch für die gesättigte Lösung des Hydrazinium(II)-sulfats geführt. Würde das Ion $\text{N}_2\text{H}_6^{\text{II}}$ beständig sein, d. h. wären keine oder nur geringe Menge Wasserstoffionen anwesend, so hätte die Löslichkeit des Salzes zunehmen müssen, da das Hydrazin sich dann zwischen den beiden Säuren im Verhältnis ihrer Stärke und ihrer Konzentration hätte verteilen müssen, wobei das leichter lösliche Hydrazinium(II)chlorid entstanden wäre. So zeigen beispielsweise die schwerlöslichen Sulfate der alkalischen Erden CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 in salzsaurer und salpetersaurer Lösung eine mit der Konzentration der Säuren steigende Löslichkeit, die beträchtlich größer ist als diejenige in reinem Wasser.

Schließlich wurde auch noch der Einfluß der Essigsäure auf die Löslichkeit des Hydrazinium(II)sulfats festgestellt.

III. Löslichkeit des Hydrazinium(II)sulfats in Essigsäure.

g Essigsäure im Liter	g Salz in 100 g Lösung
—	3.302
0.5157	3.198
6.8963	3.147
33.306	2.903
63.00	2.737
117.38	2.323

Der Einfluß der Essigsäure auf die Löslichkeit des Hydrazinium(II)-sulfats zeigt sich in einer starken, nahezu gleichmäßig verlaufenden Abnahme der Löslichkeit, welche schließlich die durch eine äquivalente Menge Salzsäure verursachte überschreitet. Diese Erscheinung kann nicht allein durch den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration der Essigsäure erklärt werden, da diese bedeutend geringer ist als die der Salzsäure, sondern dadurch, daß sich das Wasser zwischen den beiden gelösten Stoffen, dem Hydrazinium(II)sulfat und der Essigsäure im Verhältnis ihrer Löslichkeiten verteilt. Diese Verringerung der Löslichkeit ist daher teilweise auf „Aussalzung“ des Hydrazinium(II)sulfats zurückzuführen. Das Verhalten der Essigsäure spricht aber ebenfalls für das Vorhandensein von Wasserstoffionen und damit für die Zersetzung des Hydrazinium(II)-ions, denn im entgegengesetzten Falle hätte der Zusatz der Essigsäure, ebenso wie der der Salzsäure, eine wenn auch nicht große, so doch merkliche Erhöhung der Löslichkeit hervorrufen müssen.

Im Anschluß an diesen qualitativen Nachweis für den Zerfall des Hydrazinium(II)sulfats wurde auch die Größenordnung desselben ermittelt. Diese Bestimmung wurde ausgeführt durch Messung der Wasserstoffionenkonzentration der Hydrazinium(II)sulfatlösung mit Hilfe der elektromotorischen Kraft einer Wasserstoffionenkonzentrationskette, eines galvanischen Elementes also, in dem zwei Wasserstoffelektroden in zwei in bezug auf Wasserstoffionen verschieden konzentrierte Lösungen tauchen. Ein solches Element besitzt nach der NERNSTschen Formel die folgende elektromotorische Kraft:

$$E = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{c_1}{c_2},$$

wobei c_1 und c_2 die Konzentrationen des elektromotorisch wirksamen Ions bilden. Ist c_1 bekannt, so läßt sich c_2 nach Messung der elektromotorischen Kraft des aus beiden Lösungen zusammengesetzten Elementes ohne Schwierigkeit berechnen. Drückt man die Gas-

konstante in elektrischem Maße aus und führt man die dekadischen Logarithmen ein, so ergibt sich die gesuchte Konzentration c_2

$$\log c_2 = \log c_1 - \frac{E}{0.000198 \cdot T}.$$

Wählt man die bekannte Konzentration in bezug auf die Ionen als normal, so wird, da $\log 1 = 0$ ist,

$$\log c_2 = - \frac{E}{0.000198 \cdot T}.$$

Die praktische Ausführung der Bestimmung erfolgte nach der von L. MICHAELIS¹ in ABDERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden gegebenen Vorschrift.

Das Wasserstoffelektrodengefäß bestand aus einem Schenkelrohre, dessen Schenkel einen spitzen Winkel miteinander bildeten, und die beide durch einen eingeschliffenen Stopfen verschließbar waren. Durch einen der Stopfen war die Elektrode selbst geführt, die aus einem kleinen Platindraht bestand, der kurz vor dem Gebrauch platinirt wurde. Zum Gebrauch selbst wurde das Elektrodengefäß vollständig mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt, und in den Elektrodenschenkel durch ein Kapillarrohr sorgfältig gereinigter, luftfreier Wasserstoff eingeleitet, bis die Spitze des Platindrahtes gerade noch in die Lösung tauchte. Da sich die platinirte Elektrode erst allmählich mit dem Wasserstoff sättigt, so ist einige Zeit bei der Ablesung zu warten, ehe das Potential sich endgültig einstellt.

Es ist immerhin gewagt, mit einem Körper wie das Hydrazin, das sich an Platin katalytisch zersetzt, an platinirten Platinelektroden zu arbeiten. Doch ließ sich erwarten, daß die Beladung mit Wasserstoff die zersetzende Wirkung des Platins aufheben oder zumindest stark einschränken würde. Die Versuche bestätigten diese Annahme. Es wurden für die elektromotorische Kraft konstante Endwerte und für die Konzentration der Wasserstoffionen bei Kontrollmessungen innerhalb der Größenordnung übereinstimmende Werte erhalten.

Die in der beschriebenen Weise vorbereitete Elektrode wurde nun mit einer $1/10$ -Kalomelelektrode zu einem galvanischen Element zusammengesetzt, und die elektromotorische Kraft dieses nach der POGGENDORFSchen Kompensationsmethode unter Benutzung eines

¹ ABDERHALDEN, Biochemische Arbeitsmethoden, Bd. V, 1, S. 500.

Kapillarelektrometers als Nullinstrument gemessen. Als Vergleichselement diente ein Bleiakкумуляtor, dessen elektromotorische Kraft vor und nach jeder Ablesung mit einem Weston-Normalelement verglichen wurde. Wenn die gemessene elektromotorische Kraft eine Stunde hindurch konstant geblieben war, wurde die Bestimmung als feststehend betrachtet. Das an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten auftretende Diffusionspotential wurde nach dem Vorschlage BJERRUMS¹ durch Einschaltung einer gesättigten Chlorkaliumlösung zwischen die Wasserstoff- und die Kalomelelektrode beseitigt. Erhalten wurden die folgenden Werte bei 18°:

Konzentration g (N ₂ H ₆ ^{II})SO ₄ in 1 Liter	E_c gemessen	E_h	Mole H ⁺ im Liter	Spaltung in %
24.433	0.322	0.066	$6.7 \cdot 10^{-2}$	35.72
12.982	0.332	0.076	$4.6 \cdot 10^{-2}$	46.09
1.2897	0.373	0.122	$7.72 \cdot 10^{-3}$	77.78
0.1289	0.425	0.172	$9.9 \cdot 10^{-4}$	99.0

E_c ist die gemessene elektromotorische Kraft des Elementes, bestehend aus der untersuchten Hydrazinium(II)sulfatlösung und der Kalomelelektrode. E_h die auf die Normalwasserstoffelektrode bezogene Spannung. Die angegebene Prozentzahl bezieht sich auf eine vollständige Zersetzung des Ions N₂H₆^{II} in N₂H₅(I) und H⁺.

Die zuerst angegebene Konzentration ist die einer gesättigten Lösung von Hydrazinium(II)sulfat, welche durch längeres Schütteln bei Zimmertemperatur erhalten wurde. Der Zahlenwert für die prozentuale Zersetzung scheint auf eine relativ geringe Spaltung des Salzes hinzudeuten, er ist jedoch dadurch zu erklären, daß das in der Lösung vorhandene SO₄^{''}-Ion mit dem Wasserstoffion zu dem primären Dissoziationsprodukt der Schwefelsäure, dem Ion HSO₄['], zusammentritt, wodurch ein großer Teil der abgespaltenen Wasserstoffionen für den Nachweis verschwindet. Mit sinkender Konzentration steigt der Prozentwert mehr und mehr, bis schließlich bei der letzten Konzentration, die einer 1/1000 molaren Lösung entspricht, die Dissoziation vollständig ist.

Unter Berücksichtigung der Resultate der vorstehenden Messungen war es für die Gewinnung von Doppelsalzen des Hydrazinium(II)sulfats notwendig, die dissoziierende Wirkung des Wassers nach Möglichkeit auszuschalten. Dies kann dadurch geschehen, daß man entweder überhaupt ohne Wasser arbeitet, oder daß man einen

¹ Zeitschr. phys. Chem. 53, 428.

großen Überschuß der anderen Salzkomponente anwendet. Hierdurch wird naturgemäß die Dissoziation des darzustellenden Doppelsalze in die Komponente in so engen Grenzen gehalten, daß eine nennenswerte Menge freien Hydrazinium(II)sulfats nicht mehr in Lösung ist. Letzteres ist also der zersetzenden Wirkung des Wassers entzogen. Unter Anwendung dieser Vorsichtsmaßregeln gelang es, einige Derivate des zweiwertigen Hydraziniumsulfats darzustellen. So war es möglich, ein saures Sulfat zu gewinnen.

Saures Hydrazinium(II)sulfat.

10 g umkristallisiertes Hydrazinium(II)sulfat werden in überschüssiger, konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst und die Lösung erkalten gelassen. Nach einiger Zeit scheiden sich aus dieser Lösung farblose Kristalle aus. Sie werden durch schnelles Abzentrifugieren von der überschüssigen Schwefelsäure befreit und im Schwefelsäureexsikkator auf einem Tonteller vollständig getrocknet.

Das entstandene Salz erwies sich bei der Analyse als ein saures Hydrazinium(II)sulfat der Zusammensetzung $\text{N}_2\text{H}_6(\text{II})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Es besteht aus klaren, farblosen, langen, hygroskopischen Prismen. In Wasser zerfällt es sofort in Hydrazinium(II)sulfat und freie Schwefelsäure. In gleicher Weise zersetzt es sich nach kurzem Aufbewahren an feuchter Luft.

Analyse:

0.1729 g Salz verbrauchten 57.99 ccm Jodlösung (6.3375 g Jod/l) entsprechend 13.40% N_2H_4 .

0.2308 g Salz verbrauchten 76.62 ccm Jodlösung des gleichen Titors entsprechend 13.27% N_2H_4 .

0.4287 g Salz ergaben 0.8828 g BaSO_4 entsprechend 86.52% SO_4 .

Berechnet für $\text{N}_2\text{H}_6^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$:

N_2H_4 14.04%
 SO_4 85.96%

Gefunden:

13.27% 13.40%
86.52%

Hydrazinium(II)Ammoniumsulfat.

Durch Anwendung von viel überschüssigem Ammoniumsulfat gelang es, aus Lösungen von Hydrazinium(II)sulfat ein einfaches Doppelsalz zu krystallisieren. Es ist dies das erste Doppelsalz, das mit einem Salze des zweiwertigen Hydrazins erhalten wurde. Zu einer Lösung von 150 g Ammoniumsulfat in 250 ccm heißen Wassers wurden 15 g Hydrazinium(II)sulfat gegeben, die sich nach kurzer Zeit lösten. Die erhaltene Lösung wurde im Eisschrank erkalten gelassen. Am nächsten Tage hatten sich die Kristalle des Doppelsalzes ab-

geschieden, die scharf abgesaugt und zwischen Filtrierpapier getrocknet wurden.

Das Hydrazinium(II)ammoniumsulfat besteht aus durchsichtigen, farblosen, derben Kristallen der Zusammensetzung $\text{N}_2\text{H}_6(\text{II})\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Das Salz ist gegen Wasser unbeständig, mit welchem es sofort in seine Komponenten zerfällt. Demgemäß darf es mit Wasser nicht ausgewaschen werden. An der Luft ist es unbegrenzt haltbar. In seinen Eigenschaften gleicht es durchaus dem seit langen in der Literatur bekannten Calciumammoniumsulfat, in welchem also das Calcium dem zweiwertigen Hydrazin entspricht.

Analyse:

0.1142 g Salz verbrauchten 32.96 ccm Jodlösung (6.3375 g Jod/l) entsprechend 12.18% N_2H_4 .

0.0995 g Salz verbrauchten 30.35 ccm Jodlösung (6.34 g Jod/l) entsprechend 12.19% N_2H_4 .

0.3528 g Salz gaben 0.6281 g BaSO_4 entsprechend 74.81% SO_4 .

Das Ammoniak wurde in der Weise bestimmt, daß das Hydrazin zunächst durch Zusatz von Jodlösung zerstört, sodann das Ammoniak in alkalische Lösung abdestilliert und in einer bestimmten Menge titrierter Säure aufgefangen wurde.

Analyse:

0.2139 g Salz verbrauchten 17.30 ccm Schwefelsäure (4.924 g H_2SO_4 im Liter) entsprechend 13.75% NH_3 .

0.1999 g Salz verbrauchten 16.25 ccm Schwefelsäure des gleichen Titors entsprechend 13.82% NH_3 .

Berechnet für $\text{N}_2\text{H}_6^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:

N_2H_4	12.20%
NH_3	12.99%
SO_4	74.80%

Gefunden:

12.18%	12.19%
13.75%	13.82%
74.81%	

Die für das NH_3 erhaltenen Werte waren stets zu hoch. Dies ist darauf zurückzuführen, daß dem Doppelsalz infolge seiner Darstellung aus einer konzentrierten Ammonsulfatlösung eine geringe Menge dieses Salzes anhaftet, die wegen der Unbeständigkeit des Doppelsalzes gegen Wasser durch Waschen nicht entfernt werden konnte.

Die Darstellung analoger Doppelsalze des Hydrazinium(II)sulfats mit den Sulfaten von Kalium und Natrium führte zu keinem Ergebnis, da trotz zahlreicher Versuche solche zu erhalten, stets das zweiwertige Sulfat allein ausfiel.

Zusammenfassung.

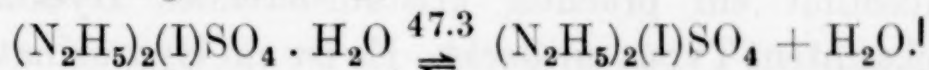
1. Es wurde festgestellt, daß das Hydrazinium(I)sulfat bei Zimmertemperatur als Monohydrat kristallisiert und demnach die Zusammensetzung $(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ besitzt.

2. Für die Darstellung des Salzes wurde eine einfache Methode angegeben, die auf der Neutralisation der in wässriger Lösung abgespaltenen Säure des Hydrazin(II)sulfats mit Bariumkarbonat beruht.

3. Die Eigenschaften des Hydrazinium(I)sulfatmonohydrats wurden näher untersucht und beschrieben.

Es kristallisiert in großen klaren, flachen, doppeltbrechenden, sechseckigen Tafeln; an der Luft ist das Salz beständig, in Wasser sehr leicht löslich. Die Löslichkeit wurde in dem Temperaturintervall von 25—60° bestimmt.

4. Die Umwandlungstemperatur zwischen Hydrat und Anhydrid des Hydrazinium(I)sulfats wurde durch Bestimmungen nach der thermischen und dilatometrischen Methode bei 47.3° festgestellt. Bei dieser Temperatur besteht zwischen den beiden Formen des Salzes das Gleichgewicht



5. Das wasserfreie Hydrazinium(I)sulfat wurde in kristallisierter Form dargestellt und beschrieben. Es bildet lange farblose Prismen, die sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Aufnahme von Wasser in das Monohydrat verwandeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 118.9°.

6. Die Doppelsalzbildung des Hydrazinium(I)sulfats wurde in weitem Umfange untersucht. Hierbei wurden die folgenden Doppelsalze erhalten und ihre Eigenschaften beschrieben:

Lithiumhydrazinium(I)sulfat, $\text{Li}_2\text{SO}_4(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4$,

Magnesiumhydrazinium(I)sulfat, $\text{MgSO}_4(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,

Calciumhydrazinium(I)sulfat, $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4$,

Aluminiumhydraziniumalaun, $\text{Al}(\text{N}_2\text{H}_5)(\text{I})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,

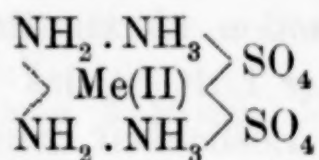
Chromhydraziniumalaun, $\text{Cr}(\text{N}_2\text{H}_5)(\text{I})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Diese Doppelsulfate wurden mit den entsprechenden des Ammoniumsulfats verglichen und festgestellt, daß sie den letzteren, von unbedeutenden Unterschieden abgesehen, analog sind. Somit ist dem Hydrazinium(I)sulfat auch keine Sonderstellung unter den

Salzen des einwertigen Hydrazins zuzuschreiben, wie es sich nach den bisher vorliegenden Literaturangaben als nötig erwies.

Die Darstellung von Doppelsalzen mit den Sulfaten von Kalium, Natrium und Ammonium wurde gleichfalls versucht, doch scheinen derartige Salze nicht zu existieren.

7. Für die Doppelsalze des Typus $\text{Me(II)SO}_4 \cdot (\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{I})\text{SO}_4$ mit den zweiwertigen Metallen, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cd, die sich in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften außerordentlich von den entsprechenden Ammoniumdoppelsulfaten unterscheiden, wurde aus theoretischen Gründen die Konstitution als innere Komplexsalze der schematischen Zusammensetzung:



abgeleitet. Der Versuch, diese Konstitution experimentell zu erhärten, wurde nach den verschiedensten Richtungen hin unternommen, führte aber wegen der geringen Zugänglichkeit dieser schwer löslichen Salze zu keinem Ergebnis.

8. Bei der Betrachtung der Metallsulfathydrazinate wurde beim Nickelsulfat ein prächtig kristallisierendes Hydrazinat von bisher unbekanntem Typus entdeckt. Es ist ein Hydrazinato-triaquonickelosulfat, $\text{NiSO}_4(\text{N}_2\text{H}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

9. Die Eigenschaften des Hydrazinium(II)sulfats wurden einer Nachprüfung unterzogen und konnten zum überwiegenden Teile als richtig bestätigt werden. Ergänzt wurden sie durch eine genaue Feststellung der Löslichkeit innerhalb des Temperaturintervalls von $20-80^\circ$ und durch eine Bestimmung der Dissoziation nach der kryoskopischen Methode. Hydrazinium(II)sulfat zerfällt im Gegensatz zu früheren Angaben in wässriger Lösung in drei Ionen. Elektromotorisch wurde die Wasserstoffionenkonzentration in Lösungen von Hydrazinium(II)sulfat verschiedener Verdünnung quantitativ gemessen. Bestimmungen der Löslichkeitsbeeinflussung des Salzes durch Zusatz von Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure ergänzten diese Untersuchungen.

10. Es wurde nachgewiesen, daß einfache wässrige Lösungen des Hydrazinium(II)sulfats mit anderen Metallsulfaten für die Darstellung seiner Doppelsalze ungeeignet sind, da das Hydrazinium(II)sulfat durch Wasser auch in konzentrierter Lösung weitgehend in

Hydrazinium(I)sulfat und freie Schwefelsäure oder deren Ionen gespalten wird. Um Doppelsalze oder andere Derivate des Hydrazinium(II)sulfats zu erhalten, ist es daher nötig, die dissoziierende Wirkung des Wassers nach Möglichkeit auszuschalten.

11. Hydrazinium(II)sulfat löst sich in warmer Schwefelsäure auf. Aus dieser Lösung fällt beim Erkalten ein saures Hydrazinium(II)sulfat der Zusammensetzung $\text{N}_2\text{H}_6(\text{II})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, dessen Eigenschaften beschrieben wurden.

12. Durch Zugabe von festem Hydrazinium(II)sulfat zu einer heißen, konzentrierten Lösung von viel überschüssigem Ammoniumsulfat wurde ein Hydrazinium(II)ammoniumsulfat, $\text{N}_2\text{H}_6(\text{II})\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, erhalten und näher beschrieben. Es ist das erste Doppelsalz, in dem ein Salz des zweiwertigen Hydrazins als Komponente auftritt.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 16. Okt. 1915.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Oktober 1915.

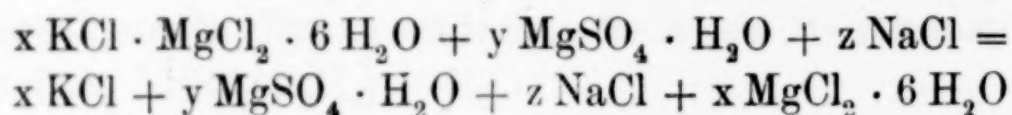
Die quantitativ chemischen Beziehungen der Hydrothermalmetamorphose des Hauptsalzes im Staßfurter Kalisalzlager.

Von M. RÓZSA.

Als Fortsetzung der Abhandlung über die hydrothermale Umwandlung des Hauptsalzes, bzw. Entstehung des Hartsalzes¹, mögen die quantitativ chemischen Verhältnisse dieses Umwandlungsprozesses im Staßfurter Kalisalzlager etwas eingehender erörtert werden.

Es wurden an verschiedenen Stellen des Hauptsalz- und Hartsalzlagers im BERLEPSCHWERKE insgesamt zehn und im abbauwürdigen Kainitit drei Durchschnittsproben genommen. Die Resultate sämtlicher ausgeführten Analysen sind in Tabelle 1 und 2 angegeben, welche ein möglichst genaues Bild über die Veränderungen der Zusammensetzung in den durchanalysierten Profilen ergeben.

Wenn wir nun die Mittelwerte der Hartsalzbestandteile mit den entsprechenden Zahlen des theoretischen Hydrothermalproduktes:



vergleichen, so finden wir ziemlich kleine Zahlen der Differenz (Tabelle 1).

Die Menge des im Hartsalzlager tatsächlich vorgefundenen Sylvins ist im allgemeinen etwas geringer, als es auf Grund eines Durchlaugungs- und Auspressungsprozesses, wobei nur das Magnesiumchloridhydrat entfernt wurde, zu erwarten war. Stellenweise war demnach die hydrothermale Umwandlung des Hauptsalzes mit der Auslaugung und Auspressung bestimmter Mengen des Carnallits verbunden, wodurch eine Verarmung des Lagers an Kalium verursacht wurde.²

Zum Teil konnte auch die bereits bei den ursprünglichen Lagerungsverhältnissen stattgefundene mechanische Entmischung des Carnallits zu diesen Verschiebungen beitragen. Der Impuls der entsprechenden Deformationen des Hauptsalzlagers muß von tektonischen Bewegungen herkommen.

¹ *Z. anorg. Chem.* **91** (1915), 299.

² *Z. anorg. Chem.* **92** (1915), 297.

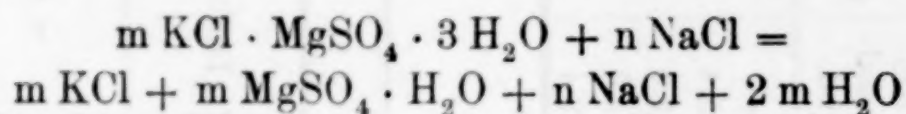
Tabelle 1. Die Mineralbestandteile des Staßfurter Hauptsalz- und Hartsalzlagers.

Zusammensetzung %	Hauptsalz						Hartsalz								
	IO - f	HO - f	III O - f	AlO - f	AO - f	Mittel- werte	- MgCl ₂ · 6 H ₂ O Theoret. Hydrothermal- prod.	IO - f	HO - f	III O - f	AlO - f	AO - f	Mittel- werte	Theoret. Hydro- thermal- prod.	Dif- ferenz
Carnallit . . .	52.1	46.0	62.7	57.3	61.8	56.0	—	Spuren	24.2	22.0	25.6	20.8	—	—	—
Sylvin . . .	—	—	—	—	—	—	25.4	20.3	22.7	26.8	17.2	27.1	22.6	25.4	- 2.8
Kieserit . . .	16.3	17.5	10.6	10.2	11.9	13.3	22.6	18.9	22.7	26.8	54.8	46.8	22.5	22.6	- 0.1
Steinsalz . . .	28.8	34.1	25.3	31.0	24.2	28.7	48.6	57.7	47.2	46.4	46.8	46.8	50.6	48.6	+ 2.0
Anhydrit, Ton usw.	2.8	2.4	1.4	1.5	2.1	2.0	3.4	3.1	5.9	4.8	2.4	5.3	4.3	3.4	+ 0.9

Tabelle 2. Die Mineralbestandteile des Staßfurter Kainit- und Hartsalzlagers.

Zusammensetzung %	Kainit				Hartsalz						Mittel- werte	Theoret. Thermoprod.	Differenz
	IO-f	HO-f	III O-f	Mittel- werte	Theoret. Thermoprod	IO-f	HO-f	III O-f	AlO-f	AO-f			
Kainit	57.2	61.8	62.4	60.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sylvin	6.4	0.7	1.0	2.7	23.4	20.3	24.2	22.0	25.6	20.8	22.6	23.4	— 0.8
Carnallit	Spuren	2.4	1.5	1.3	—	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	—	—	—
Kieserit	—	—	—	—	37.2	18.9	22.7	26.8	17.2	27.1	22.5	37.2	— 14.7
Steinsalz	33.8	32.6	32.8	33.1	36.6	57.7	47.2	46.4	54.8	46.8	50.6	36.6	+ 14.0
Anhydrit (Gips), Ton usw.	2.6	2.5	2.3	2.5	2.8	3.1	5.9	4.8	2.4	5.3	4.3	2.8	+ 1.5

In Tabelle 2 sind die Mittelwerte der Kainititbestandteile, als auch diejenigen eines theoretischen Thermoproduktes:



angegeben.

Wenn wir nun die entsprechenden Zahlen der Tabelle vergleichen, so kann der Schluß gezogen werden, daß die Zwischenphase einer Kainitisation im Staßfurter Hartsalzlager nicht bestand. Der verhältnismäßig geringe Kieseritgehalt des Hartsalzes beweist nämlich, daß die Laugenzirkulation der betreffenden Hauptsalzlagererteile mit keiner besonderen Zufuhr von schwefelsauren Salzen, bzw. mit keinem Zuwachs des Magnesiumsulfatgehaltes verbunden war. Nur in einigen Schichten ließen sich Mengenverhältnisse, die scheinbar einem kainitischen Zwischenprodukt entsprechen würden, feststellen.¹

Es soll schließlich, in Anbetracht auf die in anderen Salzlagern ausgeführten Untersuchungen, wiederholt erwähnt werden, daß die Hartsalzbildung nicht überall ohne Zwischenphasen verlief und die dynamischen und chemischen Umstände der Umwandlungsprozesse im allgemeinen Verschiedenheiten aufweisen.²

Zusammenfassung.

Die quantitativ chemische Prüfung des Umwandlungsvorganges Hauptsalz \rightarrow Hartsalz im Staßfurter Kalisalzlager schließt die Voraussetzung eines Zwischenproduktes, daß dem heutigen Hutkainitit entsprechen würde, in den meisten Teilen des Lagers aus. Die zumeist unverändert gebliebenen Mengen- und Lagerungsverhältnisse des Kieserits bestätigen die Annahme, daß die hydrothermale Umwandlung des Hauptsalzes ohne Zwischenprodukte erfolgte.

¹ *Geologische Mitteilungen* (Zeitschr. d. ung. geolog. Gesellsch.), 1915, Heft 10—12.

² Über den chemischen Aufbau der Kalisalzablagerungen im Tertiär des Oberelsaß, *Z. anorg. Chem.* 93 (1915), 146—147. Die sekundären Umwandlungsvorgänge des Kaliumhauptsalzes, *Geologische Mitteilungen*, 1915, Heft 10—12.

Budapest, II. städt. chem. Laboratorium, den 16. November 1915.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. November 1915.

**Mitteilungen aus dem Laboratorium für
Geophysik der Carnegie-Institution in Washington. Nr. 27.**

Die Sulfide des Kupfers.

Von EUGEN POSNIAK, E. T. ALLEN (thermische und chemische Untersuchungen) und H. E. MERWIN (mikroskopische und kristallographische Untersuchungen).¹

(Mit 6 Figuren im Text.)

Einleitung.

Diese Mitteilung bildet einen Teil einer allgemeinen physiko-chemischen Untersuchung der Kupfersulfid- und der Kupfer-Eisensulfid-Mineralien, die gegenwärtig in diesem Laboratorium ausgeführt wird unter gleichzeitiger Mitwirkung von Professor L. C. GRATON und verschiedener Geologen von der Harvard-University.

Vor einiger Zeit unternahm Prof. GRATON mit Unterstützung vieler amerikanischer Kupferwerke eine ausgedehnte Untersuchung über die Fragen nach der sekundären Anreicherung der Kupfersulfiderze. Es wurde eine sorgfältige geologische Untersuchung der meisten wichtigen Kupfersulfidablagerungen in Nordamerika ausgeführt in Verbindung mit einer mikroskopischen Untersuchung der Erze in der Harvard Mining School. Eine chemische Untersuchung dieser Probleme war augenscheinlich sehr wünschenswert, und im Hinblick darauf, daß wir in diesem Laboratorium bereits erhebliche Erfahrungen mit Sulfidmineralien besaßen, traf Prof. GRATON mit der Carnegieinstitution eine Vereinbarung, nach der das geophysikalische Laboratorium gleichzeitig eine Untersuchung über die Bildungsbedingungen und die Veränderungen der wichtigeren Mineralien der Kupfersulfidablagerungen ausführen sollte, wobei nach Möglichkeit mit den Geologen zusammen gearbeitet werden sollte. Diese gemeinschaftliche Untersuchung ist nunmehr seit mehr als zwei Jahren im Gange, und wenn auch die dabei angetroffenen Schwierigkeiten erheblich waren, so haben doch die chemischen Untersuchungen wenigstens aus der gemeinschaftlichen

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL, Berlin.

Arbeit großen Nutzen gehabt. Wertvolle geologische Daten sind uns zur Verfügung gestellt worden, und wir haben schätzenswerte Anregungen und Kritik empfangen, so daß wir Abwege vermeiden konnten. Überdies haben wir viele Mineralproben erhalten, oft begleitet von Angaben aus dem Felde, die unsere Untersuchungen sehr erleichterten.

Die Vorgänge der Abscheidung und Veränderung von Erzen sind ohne Zweifel chemischer Natur und sicherlich können viele, wenn nicht alle von ihnen im Laboratorium nachgeahmt werden. Um dies auszuführen, brauchen wir jedoch nicht nur zuverlässige Beobachtungen aus der Natur, sondern auch eine vollständige chemische und physikalische Kenntnis der betreffenden Stoffe — der Zusammensetzung und Reaktionen der Mineralien, ihrer *allgemeinen* Bildungsbedingungen, der Temperaturgebiete ihrer Stabilität und ihrer physikalischen Konstanten. Viele von diesen Daten sind niemals bestimmt worden, und andere mußten neu festgestellt werden, bevor die Fragen nach der Abscheidung und Veränderung der Erze erfolgreich aufgeklärt werden konnte.

Von den Mineralien, mit denen wir uns in dem angegebenen Sinne in diesem Laboratorium beschäftigt haben, werden in der vorliegenden Mitteilung die beiden einfachen Kupfersulfidmineralien, das Kuprosulfid, Chalcocit (Kupferglanz), und das Kuprisulfid, Covellin, besprochen.

Von allen Kupfermineralien ist Chalcocit das häufigste und wirtschaftlich das wichtigste; während Covellin nicht sehr reichlich, aber weit verbreitet vorkommt, und ohne Zweifel bedeutungsvoll für die Abscheidung und die sekundäre Anreicherung der Erze ist.

Kuprosulfid (Chalcocit, Kupferglanz).

Bildung, Schmelztemperatur und spezifisches Gewicht.

Kuprosulfid ist dimorph; soweit bekannt ist, treten die natürlichen Kristalle in orthorhombischen Formen auf, während das bei hoher Temperatur künstlich dargestellte Kuprosulfid in der isometrischen Form kristallisiert. In reinem Zustande hat es bleigraue Farbe und metallischen Glanz.

Kuprosulfid wird durch Schmelzen von Kupfer und Schwefel niemals in reinem Zustande erhalten, sondern enthält dann immer einen Überschuß an Schwefel, wie später besprochen werden wird. Wenn Kuprisulfid kurze Zeit in einem Strom von Wasserstoff erhitzt

wird, so erhält man fast reines Kuprosulfid, und diese Reaktion ist die Grundlage einer analytischen Methode zur Bestimmung von Kupfer. PICKERING¹ und WEGSCHEIDER² haben jedoch angegeben, daß Wasserstoff das Kuprosulfid bei 600° reduziert, so daß dies Verfahren demnach ziemlich unsicher ist.

Wir stellten reines kristallisiertes Kuprosulfid dar durch Erhitzen von geschmolzenen Kupfersulfidpräparaten in einem Vakuumofen bis zum Schmelzpunkt. Der benutzte Apparat³ bestand aus einem 50 cm langen glasierten Porzellanrohr von 3 cm äußerem Durchmesser, das an einem Ende geschlossen war. Dieses Rohr stand senkrecht in einem elektrischen Widerstandsofen. Das obere offene Ende des Rohres war mit einem Messingpflock verschlossen, der eine Bohrung für das Thermoelement und einen seitlichen Ansatz zur Verbindung mit der Pumpe trug. Der Messingstopfen war in dem Porzellanrohr luftdicht mit „Khotinsky“-Zement eingedichtet und ebenso das Thermoelement im Stopfen. Die gekitteten Verbindungen wurden natürlich durch geeignete Mittel kühl gehalten.

In dem Porzellanrohr stand ein Graphittiegel mit Deckel (3.5 cm lang, 1.8 cm Innendurchmesser), in dem sich die Substanz befand. In diese tauchte das durch ein Porzellanrohr geschützte Thermoelement ein. Wir benutzten Graphittiegel, weil Porzellantiegel fast stets zerbrachen.

Nach dem Abkühlen entfernten wir den Graphit von der Schmelze und analysierten die Produkte. Sie erwiesen sich als praktisch reines Kuprosulfid, wie sich aus Tabelle 1 ergibt.

Tabelle 1.
Analysen von synthetischem Kuprosulfid.

Nr.	Gefunden			Berechnet für Cu ₂ S
	1	2	3	
Cu	79.76	79.80	79.74	79.85
S	20.25	20.12	—	20.15
Total	100.01	99.92	—	100.00

Derselbe Apparat, den wir bei der Bereitung von Kuprosulfid benutzten, diente auch für die Bestimmung des Schmelzpunktes. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

¹ *Jahresber.* 1881, 261.

² *Monatshefte* 14 (1893), 315.

³ Siehe ALLEN, CRENSHAW, JOHNSTON, *Amer. Journ. Sci.* (4) **33** (1912), 169.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 94.

Tabelle 2.

Schmelz- und Erstarrungstemperaturen von Kuprosulfid im Vakuum.

Nr.	Thermo- element	Schmelzen MV.	Temperatur ° C	Erstarrung MV.	Temperatur ° C
1	I	11076	1129.5	11060	1128
2	A	11070	1131	—	—
3	B	11078	1130	11042	1126

Wie man aus den Zahlen sieht, findet eine geringe Unterkühlung statt, aber der Schmelzpunkt ist scharf; er kann zu $1130^{\circ} \pm 1$ angenommen werden. Einige unserer Präparate wurden bis auf 1200° erhitzt, es ließ sich jedoch auch bei dieser Temperatur keine Dissoziation beobachten.¹

Die Schmelztemperaturen von künstlichem Kuprosulfid nach den Bestimmungen früherer Beobachter sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Schmelztemperatur von künstlichem Kuprosulfid nach verschiedenen Beobachtern.

LE CHATELIER ²	1100°
BODLÄNDER und IDASZEWSKY ³	1091°
HEYN und BAUER ⁴	1127°
RÖNTGEN ⁵	1085°
FRIEDRICH ⁶	$1135^{\circ} \pm 10^{\circ}$
BORNEMANN ⁷	$1100^{\circ} \pm 4^{\circ}$
TRUTHE ⁸	1114°

HEYN und BAUER sowie FRIEDRICH schmolzen ihr Material unter einer Schicht von Kohle, um es gegen Oxydation zu schützen. Das Präparat von HEYN und BAUER enthielt 99.71% Cu₂S; die Analyse von FRIEDRICH ergab 79.56% Cu und 20.48% S. Die

¹ Bisweilen fand man Flecke von metallischem Kupfer in der Schmelze. Fortgesetztes Erhitzen solcher Präparate im luftleeren Raum bei 1200° ließ jedoch keine Vermehrung der Kupfermenge eintreten, so daß dessen Bildung also nicht auf eine Dissoziation von Kuprosulfid bei dieser Temperatur zurückgeführt werden konnte. Sie waren wahrscheinlich hervorgerufen infolge Reduktion von Kuprosulfid durch Gase, die im Tiegel eingeschlossen waren, oder sich aus der Glasur des Porzellans entwickelten.

² Bull. Soc. Chim. 47 (1887), 300.

³ Zeitschr. f. Elektrochem. 11 (1905), 161.

⁴ Metallurgie 3 (1906), 73.

⁵ Metallurgie 3 (1906), 479.

⁶ Metallurgie 4 (1907), 671; 5 (1908), 52.

⁷ Metallurgie 6 (1909), 619.

⁸ Dissertation, Göttingen 1912.

Angaben dieser Forscher stehen mit den unserigen in guter Übereinstimmung. Die übrigen Beobachter hatten wohl kein reines Kuprosulfid in Händen, und ihre Werte liegen alle zu niedrig.

Bestimmungen des spezifischen Gewichtes von unserem künstlichen Kuprosulfid wurden ausgeführt und mit den spezifischen Gewichten von reinem natürlichen Chalcocit verglichen (die Analysen dieser Mineralien sind in Tabelle 11 zusammengestellt). Die erhaltenen Daten finden sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle 4.

Spezifische Gewichte von reinem natürlichen und künstlichem Chalcocit bei 25°.

Ursprung des Chalcocits	Mineral 25°	Mineral 25°.
	Wasser 25°	Wasser 4°
New London mine, Md.	5.800	5.783
Bristol mine, Conn.	5.797	5.781
Butte, Mont.	5.791	5.774
Synthetisches Kuprosulfid (1)	5.801	5.784
„ „ (2)	5.802	5.785

Man sieht aus diesen Zahlen, daß das spezifische Gewicht des künstlichen Kuprosulfides dem des natürlichen Minerals gleich ist. Die in den Lehrbüchern angegebenen Werte schwanken von 5.5 bis 5.8. Der höchste angeführte Wert liegt, wie gewöhnlich, bei dieser Konstante, dem richtigen Wert am nächsten.

Kupfersulfide von wechselnder Zusammensetzung (feste Lösungen).

Ältere Beobachtungen über diese Produkte.

Es ist bereits oben erwähnt worden, daß das durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Schwefel entstehende Produkt immer mehr Schwefel enthält als der Zusammensetzung von Kuprosulfid entspricht. Der Schwefel in solchen Produkten kann nicht vertrieben werden, wenn man in gewöhnlicher Weise selbst auf hohe Temperaturen erhitzt. Dies ist bereits von HITTORFF¹ 1851 beobachtet worden, der dies Verhalten durch die Annahme erklärte, daß diese Produkte Kuprisulfid enthalten. Neuerdings sind seine Angaben bestätigt worden von SCHUBERT², FRIEDRICH³ und WASJUCHNOVA.⁴ Die letztere nahm ebenso wie HITTORFF an, daß diese Substanzen etwas Kuprisulfid

¹ Pogg. Ann. 84 (1851).

² Dissertation, Dresden 1910.

³ l. c.

⁴ Dissertation, Berlin 1909.

enthalten, das möglicherweise eine feste Lösung bildet. Es schien uns von Interesse zu sein, diese Frage genauer zu prüfen.

Änderung der Zusammensetzung mit der Temperatur beim Erhitzen im Schwefelwasserstoff.

Die Änderung der Zusammensetzung von Kupfersulfid beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen in Schwefelwasserstoff wurde nach dem Verfahren bestimmt, das früher in diesem Laboratorium für die Untersuchung von Pyrrhotin benutzt worden war; hierbei wurde ein Tiegel im oberen Teil eines senkrecht stehenden Porzellanrohres aufgehängt, das in einem elektrischen Widerstandsofen erhitzt wurde; der untere Teil des Rohres blieb kalt, so daß nach Erreichung des Gleichgewichtes der Tiegel durch Herabsenken abgeschreckt werden konnte. Im vorliegenden Fall wurde das Abschrecken erleichtert durch Kühlung des unteren Rohrendes mit Eiswassers.

Da gewöhnlicher Schwefelwasserstoff stets freien Wasserstoff enthält¹, weil in dem zu seiner Erzeugung benutzten Ferrosulfid stets metallisches Eisen vorhanden ist, benutzten wir zu seiner Darstellung ein anderes Verfahren. Die Methode von DIVERS und SHIMIDZU² — Zersetzung einer Lösung von Magnesium-Hydrosulfid durch Erhitzung auf 60° bis 90° — erwies sich als geeignet. Das Gas wurde vor Einführung in den Apparat getrocknet.

Die in Schwefelwasserstoff geschmolzenen und dann plötzlich durch Herablassen des Tiegels auf den Boden des Rohres kristallisierten Produkte hatten die folgende Zusammensetzung:

Tabelle 5.

Zusammensetzung von Kupfersulfid nach dem Schmelzen und schnellen Abkühlen in Schwefelwasserstoff.

Nr.	% Cu	% S	Überschüssiger S in % (berechnet nach dem Kupfergehalt)
1	78.73	21.09	1.40
2	78.77	—	1.35
3	78.74	—	1.93

Der Einfluß der Temperatur auf die Zusammensetzung des im Schwefelwasserstoff erhitzten Kupfersulfids wurde bestimmt, indem man das gepulverte Sulfid bei einer bestimmten Temperatur hin-

¹ Bei unseren Analysen fanden wir bis zu 10%.

² *Journ. chem. Soc.* (1884) 699.

reichende Zeit erhitzte und dann abschreckte. Die Temperatur wurde bis auf 2° konstant gehalten. Die Zusammensetzung entspricht einem wahren Gleichgewicht, da stets dieselbe Zusammensetzung erreicht wurde, unabhängig von dem ursprünglichen Schwefelgehalt des Materials.

Die Erhitzung in Schwefelwasserstoff wurde immer fortgesetzt, bis die Substanz nach zwei aufeinanderfolgenden Erhitzungen keine Veränderung mehr zeigte. Jede Erhitzung dauerte etwa 6 Stunden, und das Material wurde vor jeder Erhitzung von neuem gepulvert. Bei hohen Temperaturen wurde das Gleichgewicht schneller erreicht, bei niedrigen Temperaturen waren dagegen viele Erhitzungen nacheinander erforderlich, bevor Gleichgewicht eintrat. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 6.

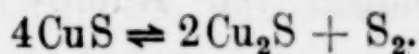
Zusammensetzung von Kupfersulfid nach Erreichung des Gleichgewichtes in Schwefelwasserstoff bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur in °C	% Cu	% S; a. d. Differenz	Überschüss. S in %	Spez. Gew. 25°
1050	78.52	21.48	1.66	5.675
700	78.47	21.53	1.73	5.666
485	78.09	21.91	2.20	5.638
410	77.53	22.47	2.90	5.562

Man sieht aus diesen Zahlen, daß die Menge des Schwefels in diesen Stoffen mit Abnahme der Temperatur sich steigert, während das spezifische Gewicht (letzte Spalte) abnimmt. In Fig. 1 sind die Temperaturen als Abszissen und der Prozentgehalt des überschüssigen Schwefels als Ordinaten eingetragen.

Wenn Kupfersulfid bei noch niedrigeren Temperaturen in Schwefelwasserstoff erhitzt wird, so nimmt der Schwefelgehalt sehr schnell zu und bei 358° verwandelt es sich, wie später gezeigt werden wird, in Kuprisulfid.

Diese Tatsache legt den Gedanken nahe, daß diese Stoffe mechanische Gemische von Kuprisulfid und seinem Dissoziationsprodukt Kuprosulfid sind, und daß die Dissoziation ausgedrückt werden kann durch die Gleichung



Diese Reaktion ist neuerdings von PREUNER und BROCKMÖLLER¹ untersucht worden und wird später besprochen werden.

¹ Zeitschr. phys. Chem. 81 (1912), 129.

Es mag jedoch bereits hier darauf hingewiesen werden, daß diese Autoren eine sehr steile Dissoziationskurve fanden, und wenn man ihre Ergebnisse extrapoliert, so wäre das Auftreten von unverändertem Kuprisulfid bei Temperaturen um 1000° nicht zu erwarten. Überdies zeigte die mikroskopische Prüfung der Schmelzen in Schwefelwasserstoff und in Schwefeldampf durch GRATON und MURDOCK, sowie durch uns, daß die Produkte im wesentlichen homogen waren.¹ Dies schien also zu beweisen, daß diese Materialien

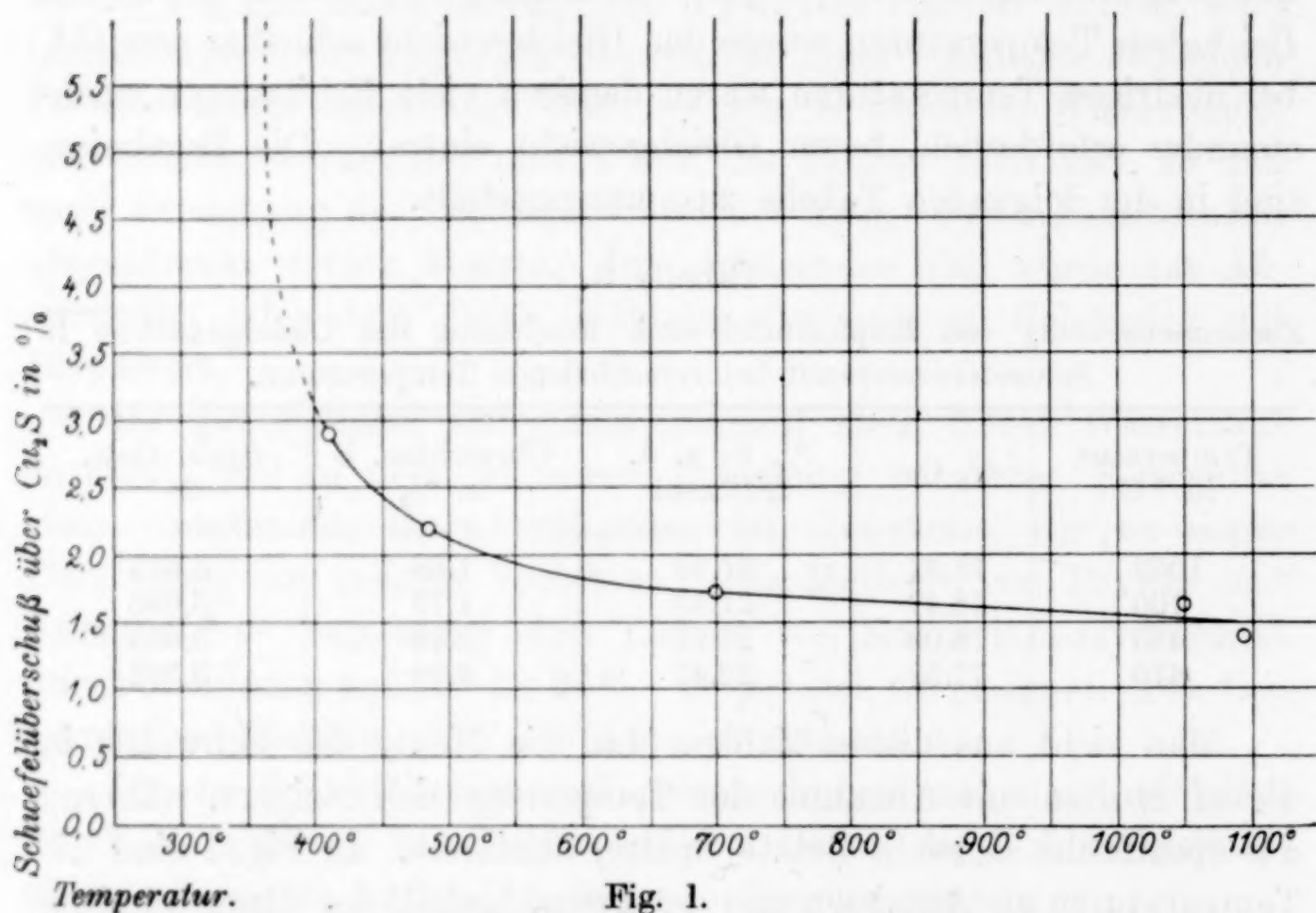


Fig. 1.

Zusammensetzung von Kupfersulfid nach Eintritt des Gleichgewichtes in H_2S bei verschiedenen Temperaturen.

keine mechanischen Gemische wären. Zwei andere Möglichkeiten mögen überdies noch in Erwägung gezogen werden.

1. Kuprosulfid vermag vielleicht Schwefel aufzulösen. Der Fall würde dann ähnlich liegen wie beim Pyrrhotin, der auf Grund der in diesem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen als feste Lösung von Ferrosulfid und Schwefel anzusehen ist.² 2. Können diese Stoffe feste Lösungen von Kupro- und Kuprisulfid sein.

¹ Man fand nur einen Bestandteil, aber bei einigen Präparaten beobachtete man Flecke, die einer geringen Änderung der Zusammensetzung in den beim Erstarren gebildeten Mischkristallen zugeschrieben werden können.

² ALLEN, CRENSHAW, JOHNSTON l. c.

Bevor jedoch diese Frage zu entscheiden war, mußten weitere Versuchen ausgeführt werden.

Schmelztemperaturen in Schwefelwasserstoff und Schwefeldampf.

Nachdem wir gefunden hatten, daß Kupfersulfid, welches in Schwefelwasserstoff geschmolzen war, praktisch konstante Zusammensetzung zeigte, war es von Interesse, die Schmelztemperatur des Materials in Schwefelwasserstoff kennen zu lernen und sie mit der von Kuprosulfid zu vergleichen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 7 angeführt.

Tabelle 7.

Schmelz- und Erstarrungstemperaturen von Kupfersulfid in Schwefelwasserstoff von Atmosphärendruck.

Nr.	Element	Schmelztemperaturen		Erstarrungstemperaturen	
		MV.	° C	MV.	° C
1	I	10631	1094	—	—
1	I	10642	1095	—	—
2	I	10668	1097	10507	1083
2	I	10659	1096	10566	1088
2	I	—	—	10466	1080
3	B	10655	1095	—	—
3	B	10669	1096	10507	1082

Die Erstarrungstemperaturen wechselten beträchtlich, da bei diesen Stoffen eine Unterkühlung stattzufinden scheint. Die Bestimmung der Schmelztemperatur lieferte jedoch konstante Ergebnisse, nämlich 1096°; dies ist etwa 34° niedriger als der Schmelzpunkt von Kuprosulfid.

Um zu sehen, ob die Schmelztemperatur und demnach auch die Zusammensetzung dieser Stoffe durch Erhöhung des Schwefeldampfdruckes geändert werden würde, bestimmten wir auch den Schmelzpunkt in Schwefeldampf. Zu diesem Zweck brachten wir Schwefel auf den Boden des senkrechten Porzellanrohres, das den Tiegel enthielt, und umgaben das Rohr mit zwei unabhängig voneinander betriebenen Öfen, die aufeinander standen. Der untere Ofen wurde nur so stark erhitzt, daß der Schwefel flott im unteren Teil des Rohres siedete. Der Tiegel mit dem Material wurde in dem Rohr in gewöhnlicher Weise in der Mitte des zweiten Ofens aufgehängt. Die Kurven nahm man in der üblichen Weise auf.

Tabelle 8.

Schmelztemperaturen von Kupfersulfid in Schwefeldampf von Atmosphärendruck.

	Temperatur in MV.	Mittlere Temperatur MV.	° C
Element I	<div> <div>10220</div> <div>10155</div> <div>10211</div> <div>10220</div> </div>	10201	1057
Dasselbe Präparat am nächsten Tage	<div> <div>10182</div> <div>10148</div> <div>10202</div> <div>10222</div> </div>	10188	1056

Die einzelnen Ergebnisse waren nicht sehr konstant. Diese Unregelmäßigkeiten können möglicherweise auf Änderungen des Schwefeldampfdruckes zurückgeführt werden, gegen die der Schmelzpunkt augenscheinlich sehr empfindlich ist. Ein Druck unter einer Atmosphäre kann leicht auftreten, wenn das Sieden des Schwefels nicht hinreichend heftig erfolgt. Der Mittelwert stellt jedoch wahrscheinlich sehr zuverlässig die wahre Schmelztemperatur dar, da zwei Versuchsreihen von verschiedenen Tagen dieselbe mittlere Schmelztemperatur lieferten. Erstarrungstemperaturen sind nicht mitgeteilt, weil keine konstanten Ergebnisse zu erzielen waren.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die Schmelztemperatur in Schwefeldampf etwa 39° niedriger liegt als in Schwefelwasserstoff. Das — nicht schnell abgekühlte — Präparat wurde analysiert; es enthielt 77.70% Cu und 22.30% S¹, d. h. etwa 1.3% mehr Schwefel als das Sulfid, wenn es nach dem Schmelzen in Schwefelwasserstoff abgeschreckt ist. Wenn wir annehmen, daß die Zusammensetzung dieser Stoffe beim Abkühlen keine Änderung erfährt, und daß die Analysen genau ihre Zusammensetzung bei der Erstarrungstemperatur wiedergeben, so finden wir, daß die Erniedrigung des Schmelzpunktes dem Überschuß des Schwefels — berechnet unter Annahme von Kuprosulfid — fast proportional ist (Fig. 2).

Tabelle 9.

Beziehung der Schmelztemperatur zur Zusammensetzung des Sulfids.

	Schmelz- temperatur	Erniedrigung d. Schmelzpunktes	% S im Überschuß (über Cu ₂ S)
Kuprosulfid	1130°	—	0
Kupfersulfid in H ₂ S . . .	1096°	34°	1.40
Kupfersulfid in S-Dampf von Atmosphärendruck .	1057°	73°	2.70

¹ a. d. Diff.

Die Versuche zeigen, daß die Zusammensetzung dieser Stoffe vom herrschenden Schwefeldampfdruck abhängt; aber sie lassen keine direkten Schlüsse zu, denn beim Arbeiten mit Schwefelwasserstoff ist auch ein gewisser Teildruck von Wasserstoff vorhanden, dessen Einfluß wir nicht kennen. Wir können jedoch aus

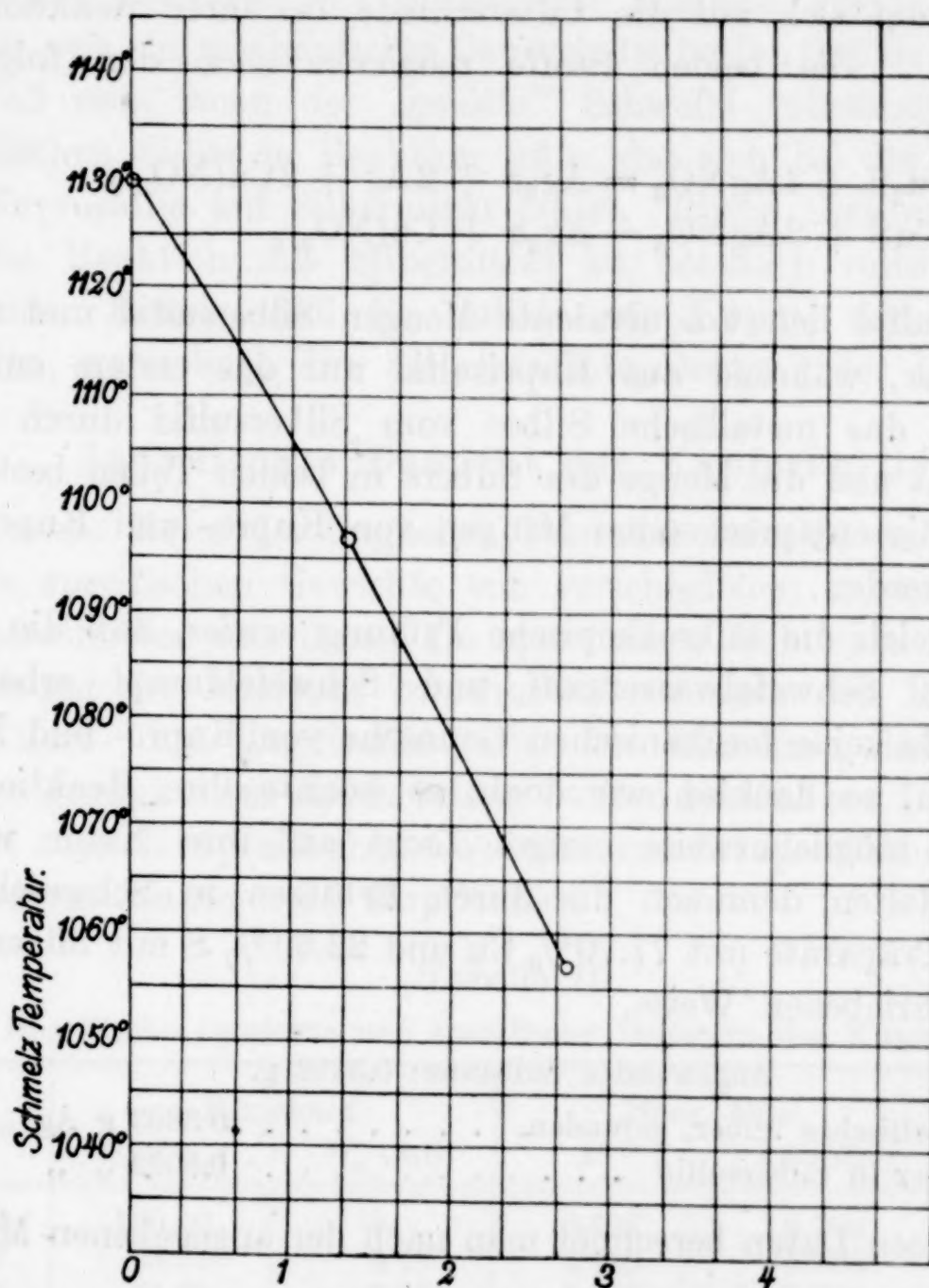


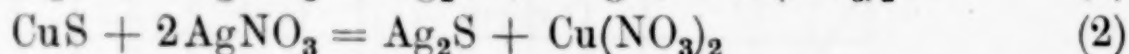
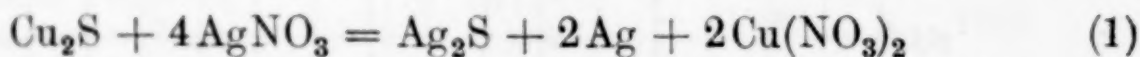
Fig. 2. Schwefelüberschuß in CuS in %.

Beziehung der Schmelztemperatur von Kupfersulfid zu seiner Zusammensetzung.

diesen Versuchen feststellen, daß mit Abnahme der Temperatur und Zunahme des Schwefeldampfdruckes die Schwefelmenge in diesen Kupfersulfiden zunimmt und ihre Zusammensetzung zwischen den Grenzen von Kupro- und Kuprisulfid liegt. Das schwefligste von uns dargestellte Präparat enthielt 22.47% Schwefel; schwefelreichere Produkte können unter geeigneten Bedingungen wahrscheinlich dargestellt werden.

Erkennung und Bestimmung von Kupro- und Kuprisulfid mit Silbernitrat.

In einer kürzlich veröffentlichten Mitteilung aus diesem Laboratorium¹ ist ein Verfahren zur Bestimmung von Kupro- und Kuprisulfid in Gemischen beider Stoffe beschrieben worden. Dies Verfahren gründet sich auf die Unterschiede bei ihrer Reaktion mit Silbernitrat. Die beiden Stoffe reagieren nach den folgenden Gleichungen:



Kuprosulfid liefert äquivalente Mengen Silbersulfid und metallisches Silber, während aus Kuprisulfid nur das erstere entsteht. Wenn man das metallische Silber vom Silbersulfid durch Ferrinitrat trennt und die Menge des Silbers in beiden Teilen bestimmt, so können die entsprechenden Mengen von Kupro- und Kuprisulfid berechnet werden.

Wenngleich die mikroskopische Prüfung erwies, daß die durch Erhitzen in Schwefelwasserstoff und Schwefeldampf erhaltenen Kupfersulfide keine mechanischen Gemische von Kupro- und Kuprisulfid waren, so dachten wir doch, es könnte ihre Reaktion mit Silbernitrat möglicherweise einiges Licht auf ihre Natur werfen. Wir behandelten demnach die durch Erhitzen in Schwefeldampf erhaltenen Präparate mit 77.70% Cu und 22.30% S mit Silbernitrat in der beschriebenen Weise.

Angewandte Substanz: 0.3392 g.

Metallisches Silber, gefunden 0.3893 g Ag

Silber in Silbersulfid 0.5022 „ „

Aus diesen Daten berechnet man nach der angegebenen Methode

0.2873 g Cu_2S oder 85.17% Cu_2S

0.0501 „ CuS „ 14.83% CuS .

Wenn wir annehmen würden, daß die benutzte Substanz aus Kupro- und Kuprisulfid bestände und dann direkt aus ihrem Kupfer- und Schwefelgehalt die Mengen der beiden Sulfide berechneten, so würden wir finden, 83.95% Cu_2S und 16.05% CuS . Dies Ergebnis weicht von dem nach der Silbernitratmethode erhaltenen um 1.2% ab, was in den Grenzen der Genauigkeit des Verfahrens liegt.

¹ POSNJAK, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **36** (1914), 2475.

Diese Tatsachen würden die Folgerung, daß die fraglichen Sulfide aus Kupro- und Kuprisulfid bestehen, begünstigen, und da der mikroskopische Befund ihre Homogenität zeigt, so würde man schließen, daß eine feste Lösung vorliegt. Wenn jedoch eine feste Lösung von Kuprosulfid und Schwefel vorhanden wäre, so würde die Reaktion mit Silbernitrat ähnliche Ergebnisse liefern, können, wie ein mechanisches Gemisch der beiden Sulfide. Dies würde der Fall sein, wenn der „gelöste“ Schwefel vollständig mit dem metallischen Silber in Reaktion träte, das sich bei der Einwirkung von Kuprosulfid auf Silbernitrat bildet. (Siehe Gleichung 1.)

Die Reaktion mit Silbernitrat ist demnach selbst kein hinreichender Beweis, daß die Sulfide aus Kupro- und Kuprisulfid bestehen, wenngleich dies die einfachste Deutung der Reaktion ist.

Spezifisches Gewicht der Kupfersulfide.

Um die Natur der fraglichen Produkte aufzuklären, bestimmten wir die spezifischen Gewichte von verschiedenen unserer Präparate und berechneten aus ihnen die spezifischen Volumina (Tabelle 10). Auf Grund der Analysen berechneten wir auch den Prozentgehalt von Kupro- und Kuprisulfid unter der Annahme, daß die untersuchten Produkte aus diesen beiden Stoffen beständen. Die Tabelle 10 enthält auch die spezifischen Gewichte und die spezifischen Volumina von reinem Kupro- und Kuprisulfid.

Tabelle 10.

Spezifische Gewichte und spezifische Volumina der Kupfersulfide.

% Cu	Berechnet		Spez. Gew.		Spez. Vol.
	% Cu ₂ S	% CuS	25°	4° (ber.)	
79.85	100.00	—	5.802	5.785	0.1728
78.97	93.28	6.57	5.743	5.726	0.1747
78.73	91.63	8.37	5.722	5.706	0.1753
78.60	90.66	9.34	5.689	5.672	0.1763
78.52	90.07	9.93	5.675	5.659	0.1767
78.47	89.69	10.31	5.666	5.649	0.1770
78.09	86.86	13.14	5.638	5.622	0.1779
77.70	83.95	16.05	5.612	5.596	0.1787
77.53	82.68	17.32	5.562	5.546	0.1803
66.46	—	100.00	4.697	4.684	0.2135

Die Ergebnisse sind in Fig. 3 dargestellt. Innerhalb der Fehlergrenzen fallen die Punkte auf eine Linie, die die spezifischen Volumina von Kupro- und Kuprisulfid verbindet. Dies würde der Fall sein, wenn die Produkte aus mechanischen Gemischen beständen. Das-

selbe würde aber auch zutreffen, wenn eine feste Lösung vorhanden wäre, die sich aus den Bestandteilen ohne merkliche Volumenänderungen bildet. Wenn sich auch die Entscheidung aus dem angeführten Beweismaterial allein nicht erbringen läßt, so deutet doch der mikroskopische Befund auf die Richtigkeit der zuletzt geäußerten Ansicht.

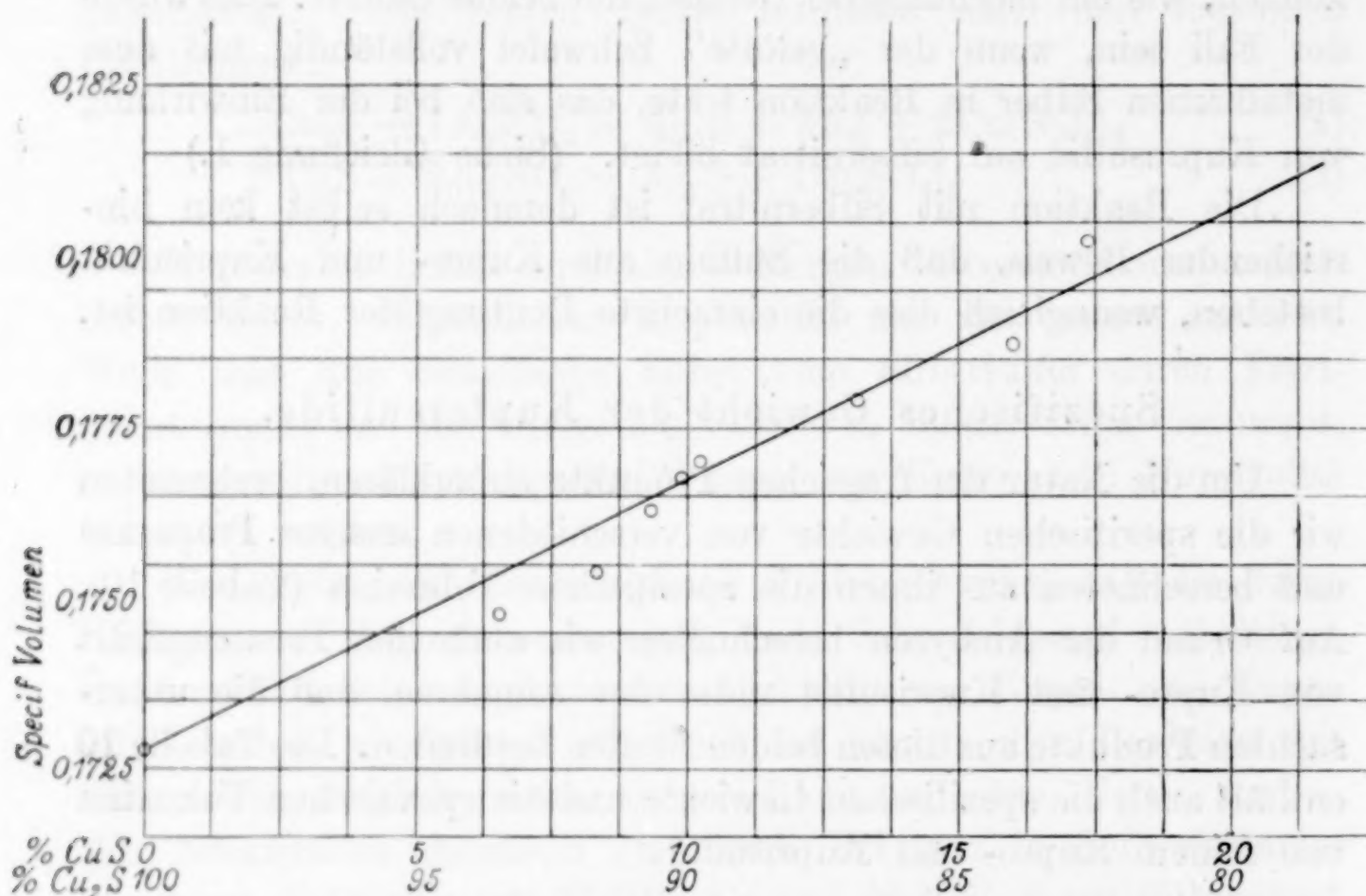


Fig. 3. Änderung des spezifischen Volumens der Kupfersulfide mit der berechneten Zusammensetzung.

Die Löslichkeit von Kuprisulfid in Kuprosulfid.

Wir konnten in der folgenden Weise ohne Umwege den Beweis bringen, daß Kuprisulfid sich in Kuprosulfid löst. Sehr fein gepulverter reiner natürlicher Chalcocit und Covellin wurden miteinander im Gewichtsverhältnis 9:1 gemischt. Dies Gemisch wurde dann unter 12000 Atm. zusammengepreßt.¹ Die gepreßten Sulfide bildeten einen harten zusammenhängenden Kuchen, der leicht angeschliffen und mikroskopisch untersucht werden konnte. Covellin und Chalcocit waren beide deutlich sichtbar. Die Menge des Covellins betrug schätzungsweise 10% und entsprach somit der Zusammensetzung des ursprünglichen Gemisches. Ein Teil des

¹ Den Herren DDr. J. JOHNSTON und L. H. ADAMS danken wir für ihre Unterstützung bei den Druckversuchen.

zusammengepreßten Gemisches wurde dann in einem Glasrohr 2 Stunden bei 100—110° erhitzt und wieder mikroskopisch geprüft; die Oberfläche zeigte einige Sprünge und mußte von neuem poliert werden. Es war nun viel weniger Covellin zu sehen, dessen Menge MERWIN auf 3—5% schätzte. Man erhitzte dann dasselbe Stück über Nacht auf dieselbe Temperatur; am nächsten Morgen ließ sich mikroskopisch kein Covellin mehr auffinden, selbst nicht auf tief geschliffenen Flächen. Bei einem ähnlichen Versuch wurde ein Stück des zusammengepreßten Gemisches auf etwa 80° ebenso lange Zeit erhitzt. Covellin war noch sichtbar, aber in kleineren Mengen als vorher. Das Verschwinden von Covellin kann nur so gedeutet werden, daß er sich im Chalcocit auflöst.

Makroskopische und mikroskopische Beschreibung.

Die Kupfersulfide, die nach den verschiedenen Verfahren dargestellt worden sind, zeigen ausgesprochene Farbunterschiede; sie waren um so dunkler und um so blauer, je mehr Schwefel sie enthielten. Die Brüchigkeit schien mit Zunahme des Schwefelgehaltes abzunehmen. Die abgekühlten Schmelzen mit großem Schwefelüberschuß zeigten das größte Kristallkorn und waren am meisten von oktaedrischen Teilungsflächen durchsetzt. Polierte Flächen ließen nur eine Stoffart erkennen.¹

Zusammenstellung dieser Ergebnisse.

Alle angeführten Tatsachen stimmen überein und beweisen, daß Kupro- und Kuprisulfid feste Lösungen bilden. Dieses würde auch die außerordentliche Herabsetzung des Schmelzpunktes von dem in Schwefelwasserstoff erzeugten Kuprosulfid (34°) und dem in Schwefeldampf erzeugten (73°) erklären. Denn wenn man annimmt, daß die Zusammensetzung beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand keine Änderung erlitten hat, so würden wir etwa 8.3 und 16.1% gelöstes Kuprisulfid haben, und dies müßte keinen kleinen Einfluß auf den Schmelzpunkt ausüben. Da der soeben beschriebene Versuch zeigt, wie leicht sich solche feste Lösungen bilden können, so glaubten wir, daß vom geologischen Standpunkt aus ein gewisses Interesse vorhanden ist, die Zusammensetzung der natürlichen Chalcocite genauer zu untersuchen.

¹ Gewisse mikroskopische Einzelheiten sind vollständiger auf S. 127 beschrieben.

Tabelle 11.
Analysen und spezifische Gewichte von Chalcociten.

Fundort	Nr.	Spez. Gew. bei 25°	% Cu	% S	% Fe	% SiO ₂	Andere Verunreinigungen außer Fe und SiO ₂	Summe	Verhältnis Cu : S ⁴
New London, Frederick Co., Md.	1	5.800	79.50	20.05	0.17 ¹	0.17	—	99.89	2.012:1
Bristol mine, Conn.	2	5.797	79.65	20.02	—	0.06	Pb 0.20	99.93	2.007:1
Butte, Mont.:									
a) Genauer Fundort unbekannt	3	5.791	79.67	20.16	0.14 ²	0.09	—	100.03	2.009:1
b) Mountain View mine	4	5.719	78.68	20.32	0.69 ²	—	—	99.78	2.032:1
Descubredora mine, México . .	5	—	77.14	19.37	—	—	Fe ₂ O ₃ 1.92; Rest Silikat	—	2.009:1
Cananea, Mexiko	6	—	77.79	19.79	0.27 ²	—	Rest Silikat	—	2.012:1
Morenci, Ariz.	7	—	76.14	20.41	1.11 ²	—	Glimmer 2.10	99.76	2.006:1
Tularosa Dist., N.-M.	8	5.710	78.96	20.62	—	—	Rest nebst einem Teile des Kupfers ist Malachit	—	1.918:1
Bonanza mine, Alaska A. . . .	9	5.610	77.99	21.48	0.26 ³	0.13	—	99.86	1.848:1
Bonanza mine, Alaska B. . . .	10	5.606	77.56	21.55	0.55 ²	0.18	—	99.84	1.848:1

¹ In Form von Bornit.² In Form von Pyrit.³ Wahrscheinlich als Bornit.⁴ Bei Berechnung dieser Verhältnisse wurden die Verunreinigungen zuerst abgezogen.

Analysen natürlicher Chalcocite.

In seinem „Handbuch der Mineralogie“ hat HINTZE etwa 30 Analysen von Chalcociten zusammengestellt. Diese sind jedoch alle an mehr oder weniger unreinem Material ausgeführt worden. Die wichtigste Verunreinigung ist Eisen, das in allen vorhanden ist; einige von diesen Analysen ergeben Gehalte bis zu 17% Eisen. Überdies sind die meisten der Analysen verhältnismäßig alt. Wir hielten es für das beste, für unseren Zweck eine Anzahl neuer Analysen von Chalcociten von hohem Reinheitsgrad und von verschiedenen Fundorten auszuführen. Das spezifische Gewicht einiger dieser Proben ist gleichfalls bestimmt worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Die untersuchten Proben stammten von weit auseinander liegenden Orten.

Diese Proben von Chalcocit umfassen ungefähr die Hälfte der uns zugesandten; der Rest mußte wegen der Verunreinigungen verworfen werden. Wenngleich die verwendeten Muster nicht vollkommen rein sind, so enthalten sie doch nur kleine Mengen von anderen Materialien, in den meisten Fällen Eisenverbindungen (Pyrit, Bornit), die nach der metallographischen Methode erkannt und dementsprechend in Rechnung gezogen wurden. Bei der Berechnung der Analysen fand man, daß das Verhältnis von Cu : S in sieben Fällen praktisch mit der für Kuprosulfid berechneten Zahl übereinstimmte. Zwei Proben von Chalcocit aus der Bonanza Mine, Alaska, und von Tularosa, Dist. N.M., enthielten jedoch mehr Schwefel, als dem Verhältnis $2\text{Cu} : \text{S}$ entsprach.

Das Vorkommen fester Lösungen von Kupro-Kuprisulfid in der Natur.

Die Alaskaprobe B wurde uns von Professor GRATON übersandt, der sie mikroskopisch geprüft hat und folgendermaßen beschreibt¹: „Dies ist ein Stück des massiven Chalcocits aus dieser großen Ablagerung. Er ist ziemlich rein, und stellt den reinsten Chalcocit vor, den wir in größerer Menge gefunden haben. Er besteht aus Feldern von homogener Farbe, die umgeben sind von Aggregaten kleiner Körner mit fleckiger Färbung, die von rötlich bis bläulich wechselt. Diese Teile mit verschiedener Färbung umfassen nur 2—3% der ganzen Menge und vermindern die Reinheit des Minerals nicht merklich. Überdies ist das ganze Material

¹ Privatmitteilung.

Chalcocit, wie wir ihn definieren, und solche Änderungen der Farbe finden wir ziemlich häufig“. In einer späteren Mitteilung stellten GRATON und MURDOCK nach sorgfältiger Untersuchung mit dem Ölimmersions-Objektiv fest, daß Bornit und außerordentlich kleine Teile von Chalcopyrit sichtbar waren, und zwar der letztere nur zu einem sehr kleinen Bruchteil von 1%; überdies war der Chalcocit selbst fleckig. Wir wollen annehmen, daß das ganze Eisen als Bornit vorhanden ist, und hiernach die Rechnung führen. Bornit hat die Formel: Cu_5FeS_4 . Demnach sind 0.55% Fe (s. Tabelle 11), 3.13% Cu und 1.26% S äquivalent. Dies würde zusammen 4.94% Bornit ausmachen. Es bleiben dann übrig 74.43% Cu und 20.29% S. Wenn nun dies ganze Kupfer als Kuprosulfid vorhanden wäre, so würde es 18.78% Schwefel binden, und es bleiben dann noch 1.51% übrig.

In der Alaskaprobe A ließ sich eine kleine Menge von freiem Covellin mikroskopisch auffinden. Wir schätzten sie auf etwa 1–2%. Wenn das Eisen (0.26%) als Bornit (2.34%) und die 2% des sichtbaren Covellins in Rechnung gezogen werden, so würden 75.18% Cu und 20.21% S übrig bleiben. Zur Bildung von Chalcocits würde das Kupfer aber nur 18.95% S verlangen, während 1.26% S noch verfügbar sind.

Nach unseren vorhergehenden Untersuchungen muß ein solcher Überschuß an Schwefel in Form von Kuprisulfid vorhanden sein, und da die mikroskopische Prüfung keinen Covellin in der Probe B erkennen ließ, und nur eine unzureichende Menge in der Probe A, so folgern wir, daß dieses Kuprisulfid sich in jener vollständig und in dieser zum Teil in Lösung befindet.

Wenn wir die Mineralien in dieser Weise berechnen, so finden wir 7.8% Kupfersulfid in A und 9.4% in B aufgelöst in Form von Kuprisulfid. Wenn die Analysen in unmittelbarer Form ausgedrückt werden, so haben wir:

	A	B
Quarz	0.13	0.18
Bornit	2.34	4.94
Covellin.	2.00	—
Gelöstes CuS	7.45	8.92
Gelöstes Cu_2S	88.08	85.96
	100.00	100.00

Wenn die Volumina der beiden Mineralien der Summe der Volumina ihrer Bestandteile gleich sind, und man dem Bornit das

spezifische Gewicht 5.076¹, dem Quarz das spezifische Gewicht 2.65 und dem Chalcocit und Covellin die oben angegebenen Werte² zuschreibt, so erhalten wir die in Tabelle 12 zusammengestellten Zahlen.

Tabelle 12.

Spezifische Gewichte von Alaska-Chalcociten, die mehr Schwefel enthalten, als dem Verhältnis 2Cu : S entspricht.

	Spezifische Gewicht	
	Berechnet	Gefunden
Bonanza Mine, Alaska, A.	5.646	5.610
„ „ „ B.	5.630	5.606

Die Übereinstimmung ist nur angenähert, aber die Gegenwart von Eisen allein in der Form von Bornit ist eine Annahme. In jedem Fall sind die spezifischen Gewichte deutlich niedriger als beim gewöhnlichen Chalcocit und entsprechen denen der künstlichen festen Lösungen. Überdies ist die Farbe der Proben und ihr thermisches Verhalten, wie wir später sehen werden, in Übereinstimmung mit der Annahme, daß wir es hier mit festen Lösungen von Kuprisulfid in Chalcocit zu tun haben.

Eine mikroskopische Prüfung des Chalcocits von Tularosa Distrikt, N. M. zeigte, daß Malachit die einzige sichtbare Verunreinigung war.³ Die Genauigkeit bei den Bestimmungen des gesamten Kupfers und Schwefels ermöglicht es uns, die Menge des Malachits sehr befriedigend folgendermaßen zu berechnen:

$$100^0 - (\% \text{ S} + \% \text{ Cu}) = \% (\text{OH})_2\text{CO}_3 = a \cdot \frac{\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3}{(\text{OH})_2\text{CO}_3} = \% \text{ Malachit.}$$

0.99% Malachit wurden gefunden. Zieht man diesen ab, so bleiben 78.39% Kupfer und 20.62% Schwefel übrig. Das Verhältnis 2Cu : S verlangt für 78.39% Kupfer 19.78% Schwefel, so daß also 0.84% Schwefel übrig bleiben. Die Homogenität des Sulfides beweist, daß wir wiederum eine feste Lösung von Kuprisulfid-Chalcocit vor uns haben. Berechnen wir diese, so finden wir 93.98% Kuprosulfid und 5.03% Kuprisulfid. Berücksichtigt man die 0.99% Malachit, die ein spezifisches Gewicht von 4.1 haben, so berechnet sich das spezifische Gewicht zu 5.709, während der Versuch 5.710 ergab.

¹ ALLEN, CRENSHAW, unveröffentlichte Bestimmung.

² Es ist daran zu erinnern, daß Covellin praktisch dasselbe Volumen hat wie gelöstes Kuprisulfid.

³ Er war jedoch fleckig, wie der künstliche Chalcocit, der einen Überschuß an Schwefel enthielt.

In diesem Zusammenhang mögen auch die beiden Kupfersulfide Digenit und Carmenit erwähnt werden. Digenit ist an verschiedenen Fundorten gefunden und von BREITHAUPT¹ als eine Verbindung der Zusammensetzung $2\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS}$ beschrieben worden. Carmenit soll nach HAHN² die Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS}$ besitzen. Ein Mineral von ähnlicher Zusammensetzung ist auch von LINDSTRÖM³ beschrieben worden. DANA⁴ untersuchte eine Probe von Carmenit und fand darin eine merkliche Menge von Covellin. Er glaubte demnach, daß diese Stoffe Gemische von Chalcocit und Covellin wären. Aber es ist wohl möglich, daß einige dieser Proben auch das Kuprisulfid in gelöster Form enthalten haben.

Covellin und Chalcocit finden sich oft nahe benachbart in der Natur; Berührung allein bei niedriger Temperatur ist augenscheinlich für die Bildung fester Lösungen aus ihnen nicht ausreichend; aber die Leichtigkeit der Bildung solcher Lösungen, die oben beschrieben wurde, führt zu der Frage, ob solche Lösungen in der Natur nicht häufig sind. Die Chalcocite sind im allgemeinen zu unrein, wie wir gesehen haben, als daß man die Frage auf chemischem Wege entscheiden könnte. Aber die Farbenunterschiede der natürlichen Chalcocite unter dem Mikroskop sind nach unserer Ansicht verdächtig und legen den Gedanken nahe, daß ein sorgfältiger mikroskopischer Vergleich der Farben von natürlichen Chalcociten mit den künstlichen Lösungen bekannter Konzentration, insbesondere Vergleiche unter Benutzung eines Vergleichsokulars fruchtbringend sein würde. Die auf S. 116 u. f. beschriebene thermische Methode hat sich gleichfalls für die Unterscheidung zwischen dem gewöhnlichen Chalcocit der Formel Cu_2S und festen Kuprisulfidlösungen selbst in Gemischen mit anderen Mineralien bewährt. Die Grenzen des Verfahrens werden an geeigneter Stelle besprochen werden.

Die Natur des Pyrrhotins im Lichte dieser Versuche.

In einer früheren Mitteilung aus diesem Laboratorium („Die mineralischen Sulfide des Eisens“ von ALLEN, CRENSHAW und JOHNSTON) über das Mineral Pyrrhotin kam man zu dem Schluß, daß es eine feste Lösung von Schwefel in Ferrosulfid sei. Die Tatsachen, die diese Ansicht stützten, waren folgende: Die natürlichen

¹ *Pogg. Ann.* **61** (1844), 673.

² *B. H.-Ztg.* **24** (1865), 86.

³ *Geol. För. Förh.* **7** (1885), 678.

⁴ *System of Mineralogy.*

Pyrrhotine haben wechselnde Zusammensetzung und die künstlichen Pyrrhotine bilden eine kontinuierliche Reihe; je nach der Temperatur und dem Druck des Schwefeldampfes, in dem sie erhitzt werden, wird Schwefel aufgenommen oder abgegeben. Zusammensetzung und spezifisches Gewicht dieser Lösungen stimmen mit den Eigenschaften der natürlich vorkommenden gut überein. Bei der Behandlung von natürlichen oder künstlichen Pyrrhotinen mit verdünnten Säuren (Salzsäure oder Schwefelsäure) sind die entstehenden Produkte Ferrosalz, Schwefelwasserstoff und Schwefel. Nun zeigen die Versuche über die Kupfersulfide die Existenz von natürlichen und synthetischen Stoffen, die in manchen Beziehungen den Pyrrhotinen ähnlich sind, und bei ihnen ist es schwierig, dem Schluß zu entgehen, daß die Lösungen Kuprisulfid enthalten. Ist in den Pyrrhotinen nun auch ein höheres Sulfid des Eisens in Ferrosulfid aufgelöst? Wenn sie Eisendisulfide enthielten, so müßte dieses und nicht Schwefel zurückbleiben, wenn Pyrrhotin in einer nicht oxydierenden Säure aufgelöst wird. Ein anderes Sulfid des Eisens ist mit Sicherheit nicht bekannt. Aber die über Kuprisulfid-Chalcocit-Lösungen ermittelten Tatsachen würden der Suche nach einem Ferrisulfid erneutes Interesse verleihen.

Isometrisches und rhombisches Kuprosulfid.

Umwandlung von Kuprosulfid nach dem thermischen Verfahren.

Wie bereits oben angegeben, kommen ausgebildete Kristalle von Kuprosulfid in der Natur, soweit bekannt, nur in rhombischer Form vor, dagegen erhält man bei hohen Temperaturen künstliches Kuprosulfid immer in isometrischen Kristallen; der Stoff ist demnach dimorph. HITTORFF¹ beobachtete bei einer Untersuchung über den Einfluß der Temperatur auf das elektrische Leitvermögen von Kuprosulfid eine plötzliche Änderung bei etwa 103°. Er untersuchte auch den Wärmeeffekt durch Aufnahme von Abkühlungslinien und fand eine Unstätigkeit, bei einem Präparat bei 97°, bei einem anderen bei 79°. Neuerdings hat MÖNCH² das elektrische Leitvermögen gepreßter Pulver von künstlichem isometrischen und natürlichen Kuprosulfid von Bristol, Conn., untersucht. Beide ver-

¹ l. c.

² *N. Jahrb. f. Min.* 20 (1905), 365, Beilg.-Bd.

³ Inaugural-Dissertation, Freiburg 1906.

hielten sich im wesentlichen gleich, aber er fand zwei Knicke auf seinen Kurven: sie lagen einmal bei 95° und 150° , das andere Mal bei 103° und 167° . REICHENHEIM¹ wies auf die Unregelmäßigkeit der Temperatur-Widerstandkurven zusammengepreßter Pulver hin, und untersuchte — neben anderen Stoffen — auch das elektrische Leitvermögen fester Stäbe von künstlichem Kuprosulfid. Er bestätigte den ersten Umwandlungspunkt zwischen 89° und 98° , konnte aber die zweite, von MÖNCH gefundene Umwandlung nicht auffinden. In der Gegend des ersten Punktes fanden BELLATI und LUSSANA² auch eine Änderung der spezifischen Wärme.

Wir untersuchten diese Umwandlungen nach dem thermischen Verfahren unter Benutzung eines Kupfer-Konstantan-Thermo-Elementes.³

Außer den gewöhnlichen Temperatur-Zeitkurven benutzten wir auch die Differentialanordnung von ROBERTS-AUSTEN⁴, wobei als neutraler Körper Kupferoxyd zur Anwendung kam. 5–10 g der Substanz wurden in ein kleines Glasrohr gebracht und in einem Ölbad erhitzt. Von den fünf verwendeten Präparaten waren drei sehr reine natürliche Chalcocite (siehe die Analysen Nr. 1, 2, 3 von Tabelle 11) und zwei waren reine künstliche Kuprosulfide. Ebenso wie MÖNCH, fanden auch wir, daß sich der natürliche Chalcocit und die künstlichen Produkte gleich verhalten, aber wir konnten in unseren Kurven nur einen Knick feststellen.

Die zuerst erhaltenen Erhitzungskurven schienen jedoch zwei Knicke zu enthalten, den einen bei 91° und den anderen etwas höher. Dieser änderte sich mit der Geschwindigkeit des Erhitzens und lag etwa 12° höher als der erstere. Die Versuche zeigten deutlich, daß dieser zweite Punkt nur durch eine Verzögerung in der Umwandlung der gröberen Körner des Materials bedingt war, denn wenn das Material in einer mechanisch betätigten Reibschale fein gepulvert wurde, so verschwand dieser Punkt vollständig.

Dies geht aus Fig. 4 hervor. Das benutzte Material war Chalcocit von Butte, Mont. (Tabelle 11, Nr. 3). Das Material für die Kurve 1 entsprach einem Sieb von 100–125 Maschen auf einen Zoll Länge. Die Kurven zeigen zwei Maxima; ein schwächeres bei 91° und ein sehr deutliches bei etwa 102° . Das erste stellt den

¹ Inaugural-Dissertation, Freiburg 1906.

² *Atti. Instit. Venet.* 7 (1890), 1051.

³ ADAMS und JOHNSTON, *Amer. Journ. of sc.* [4] 33 (1912), 534.

⁴ S. C. K. BURGESS, *Bull. Bur. Stand.* 5 (1908/09), 210; W. P. WHITE, *Amer. Jour. Sc.* 18 (1909), 453; W. P. WHITE, *Z. anorg. Ch.* 69 (1911), 349.

wirklichen Umwandlungspunkt dar und war ohne Zweifel hervorgerufen durch das sehr feine Pulver, das an den gröberen Körnern hing; da aber von diesem nur sehr wenig vorhanden war, so trat nur eine geringe Wärmewirkung auf. Der größere Teil des Materials war in groben Körnern vorhanden, und die Umwandlung wurde verzögert; wenn sie aber stattfand, so trat eine viel größere Wärmewirkung auf.

Das Material für die Kurve 2 ging durch ein Sieb von 200 Maschen auf 1 Zoll Länge, ohne Zweifel enthielt es aber auch alle Feinheits-

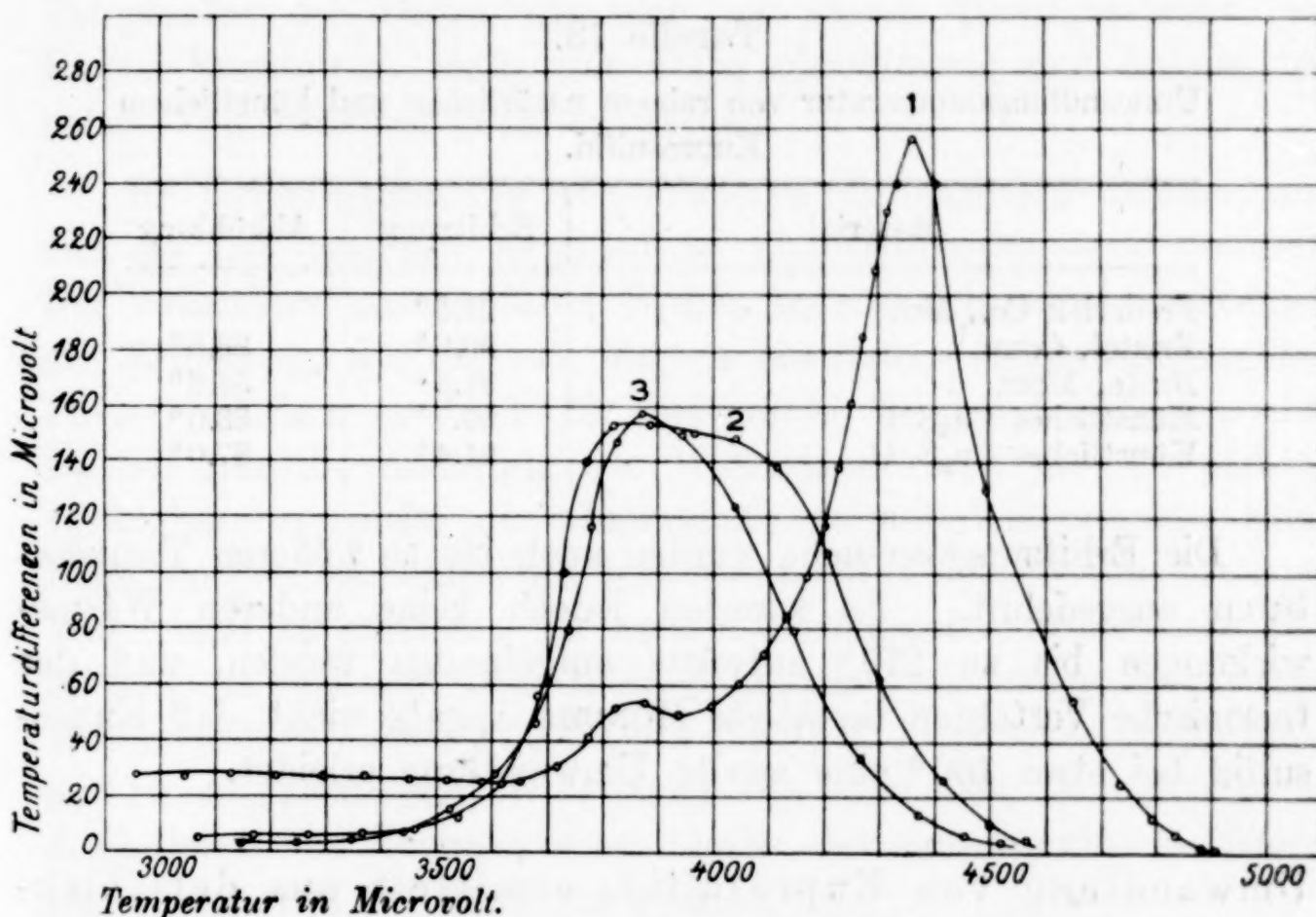


Fig. 4. Umwandlungstemperatur von Chalcocit und ihre Abhängigkeit von der Korngröße.

grade unter dieser Größe. Die Kurve erreichte ein Maximum bei etwa 91° , verläuft aber eine Zeitlang flach, woraus hervorgeht, daß die Umwandlung, wie zu erwarten, in einem Intervall erfolgt. Schließlich wurde das Material für die Kurve 3 zwei Stunden lang in einer mechanisch betriebenen Reibschale gerieben und war demnach außerordentlich fein. Die Kurve erreicht wiederum ein Maximum bei 91° und fällt dann sehr schnell ab.

Diese Verzögerung infolge der Grobkörnigkeit des Materials ist in Übereinstimmung mit der Theorie, daß die Menge der freien Energie, die beim Übergang von einer Form in die andere auftritt, von der Größe der Körner abhängig ist.

In der Folge wurden alle Stoffe, die nach diesem Verfahren zur Untersuchung kamen, in einer mechanisch betriebenen Reibschale feingepulvert, und gaben dann vollkommen scharf ausgeprägte Wärmeeffekte. Bei jedem einzelnen Präparat änderte sich der Umwandlungspunkt nur im Bereiche eines Grades, lag jedoch stets niedriger auf der Abkühlungs- als auf der Erhitzungslinie. In der Tabelle 3 sind diese beiden Temperaturen angegeben. Eine jede Zahl ist der Mittelwert mehrerer Versuche. Einige typische Zeittemperaturkurven sind in Tabelle 14 mitgeteilt.

Tabelle 13.

Umwandlungstemperatur von reinem natürlichen und künstlichem Kuprosulfid.

Material	Erhitzung	Abkühlung
Frederick Co., Md.	91.5°	—
Bristol, Conn.	90.0°	86.5°
Butte, Mont.	91.3°	84.6°
Künstliches Cu ₂ S I	90.7°	88.0°
Künstliches Cu ₂ S II	91.4°	87.0°

Die Erhitzungsversuche wurden auch bis zu höheren Temperaturen ausgedehnt. Es konnten jedoch keine anderen Wärmewirkungen bis zu 210° aufwärts aufgefunden werden, und das thermische Verfahren bestätigte MÖNCH'S Angabe nicht, daß Kuprosulfid bei etwa 160° eine zweite Umwandlung erleidet.

Umwandlung von Kuprosulfid, ermittelt aus dem elektrischen Leitvermögen.

Im Hinblick darauf, daß bisweilen Umwandlungen nach einem Verfahren aufgefunden werden können, die nach einem anderen nicht zu ermitteln sind (z. B. kann die Umwandlung des Chalcocits bei 91° mit dem Dilatometer nicht aufgefunden werden)¹, lag noch die Möglichkeit vor, daß die zweite von MÖNCH beim Chalcocit aufgefundene Umwandlung, die jedoch nach REICHENHEIM zweifelhaft ist, tatsächlich doch vorhanden wäre.² Das Auftreten einer dritten Form von Kuprosulfid würde bei der Untersuchung der Bildungsbedingungen von Chalcocit von großer Wichtigkeit sein. Es war

¹ V. SAHMEN, TAMMANN, *Ann. Phys.* 10 (1903), 879.

² GROTH (Chem. Kristallographie I, 135) bezweifelt, daß die Umwandlung vom rhombischen in isometrisches Kuprosulfid bei dem Umwandlungspunkt 91° stattfindet.

deswegen notwendig, durch eine Wiederholung der Messungen über das Leitvermögen von Chalcocit die Tatsachen sicherzustellen.

Die Messungen erfolgten mit der WHEATSTONESchen Brücke und Wechselstrom aus der Sekundärspule eines Induktoriums. Stücke von Chalcocit wurden in Stäbe geschnitten und ihre Enden poliert. Auf diese polierten Flächen wurden zwei Goldelektroden durch eine starke Feder und eine Klammer aufgepreßt. Das Ganze brachte man dann in ein gut gerührtes Ölbad, das durch einen um das Bad gewickelten Widerstandsdraht elektrisch geheizt war. Die Temperatur des Bades, die man mit einem Thermoelement von Kupfer-Konstanten maß, war völlig gleichförmig und konnte beliebige Zeit konstant gehalten werden.

In Übereinstimmung mit früheren Beobachtern fanden wir, daß das Leitvermögen verschiedener Chalcocite sehr stark wechselt. Der Widerstand unserer festen Stücke änderte sich jedoch nicht nach der Erhitzung, wie die von MÖNCH benutzten zusammengepreßten Pulver, sondern er blieb für bestimmte Temperaturen konstant. Da wir nur die Änderung des Widerstandes mit der Temperatur verfolgten, so spielte die absolute Größe des Widerstandes keine Rolle, und wir bemühten uns deswegen nicht, Chalcocit vom höchsten Widerstand zu erhalten. Es wurden die folgenden drei Stücke ausgesucht: 1. Chalcocit von Cananea, Mexiko, mit einem spezifischen Widerstand von etwa 17000 Ohm (25°); 2. künstliches Kuprosulfid mit einem spezifischen Widerstand von etwa 3200 Ohm (25°) und 3. Chalcocit von Bonanza Mine, Alaska, der einen spezifische Widerstand von etwa 900 Ohm (25°) hatte.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Fig. 5 dargestellt. Der erste Zweig von Kurve 1 ist viel steiler, als der entsprechende Teil von Kurve 2 (natürlicher Chalcocit von Cananea, Mexiko, und künstliches Kuprosulfid), was möglicherweise auf Unipolarität zurückzuführen ist. Bei etwa 104° und 102° zeigen beide Linien eine plötzliche Zunahme des Widerstandes, worauf dann diese Größe mit zunehmender Temperatur bis etwa 200° wieder abnimmt; die beiden Kurven verlaufen fast parallel. Nach der Umwandlung bei etwa 104° findet sich auf den Kurven kein weiterer Knick, und MÖNCHS Angabe über eine Unstetigkeit der Kurve oberhalb 160° muß als Experimentalfehler betrachtet werden. Überdies fand MÖNCH, daß oberhalb der Umwandlung von 104° der Temperaturkoeffizient des Widerstandes positiv war, während unsere Versuche in Überein-

stimmung mit BODLÄNDER und JDAZSEWSKI¹ sowie RECIHENHEIM² zeigen, daß der Temperaturkoeffizient des Widerstandes oberhalb der Umwandlung negativ ist. Es ist überraschend, daß keiner der früheren Beobachter die plötzliche Änderung des Widerstandes im Umwandlungspunkt auffand. Ein solcher Sprung im Widerstand ist jedoch zu erwarten und konnte auch bei den Umwandlungen anderer Stoffe tatsächlich beobachtet werden.³

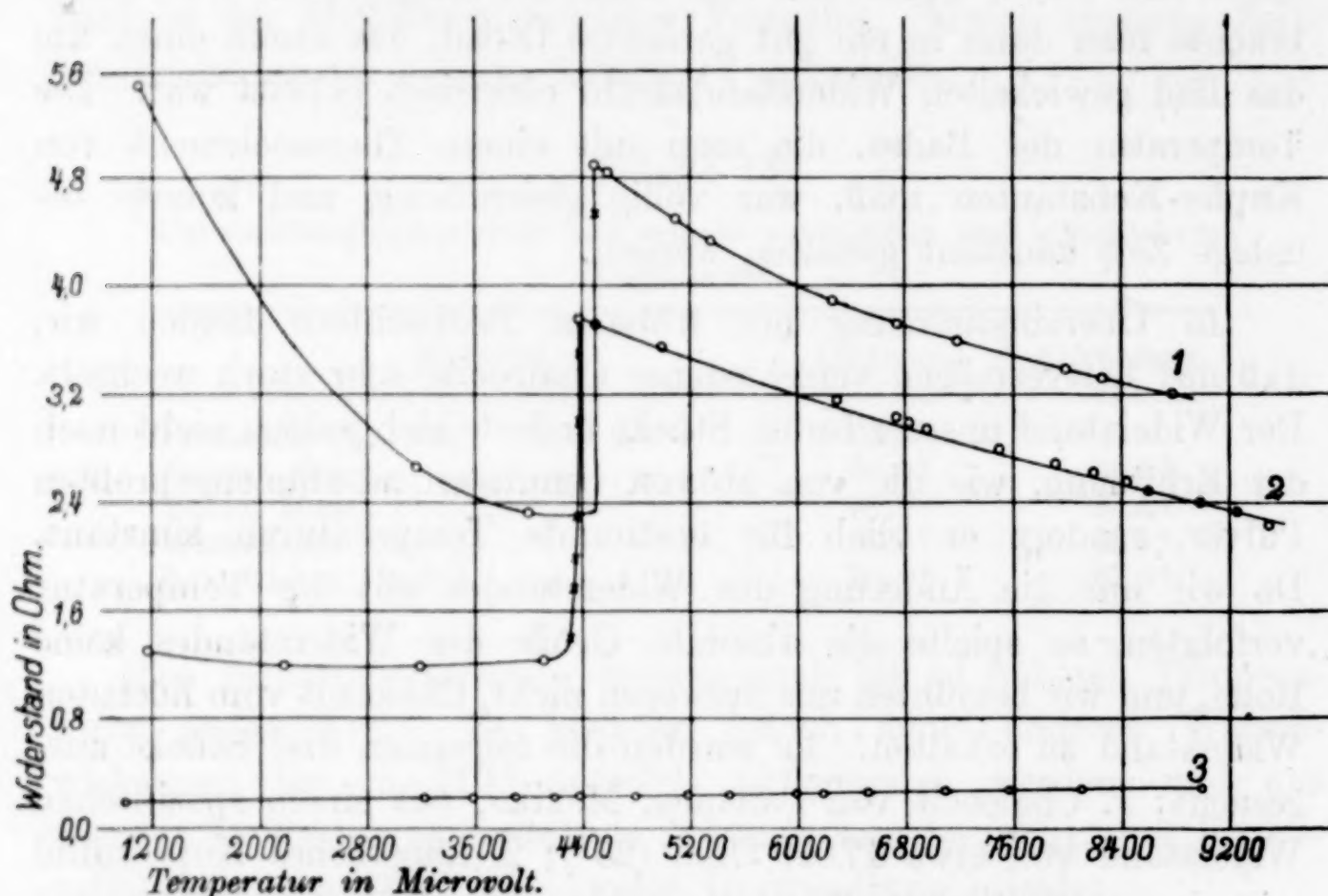


Fig. 5. Änderung des Widerstandes mit der Temperatur.

1. Chalcocit von Cananea, Mexiko; 2. künstlicher Chalcocit und 3. Chalcocit von Bonanza Mine, Alaska.

Die auf den Widerstands-Temperaturkurven aufgefundene Umwandlungstemperatur von 104° oder 102° ist ohne Zweifel zu hoch, da die Umwandlung des Chalcocits hier durch die Kompaktheit des Materials verzögert wird. Eine ähnliche Wirkung war zu beobachten, wenn das thermische Verfahren bei einem grobkörnigen Material zur Anwendung kam (s. S. 117).

Die Umwandlung von Kuprosulfid, das gelöstes Kuprisulfid enthält.

Es war nunmehr von Interesse festzustellen, wie die Umwandlung des Kuprosulfides durch aufgelöstes Kuprisulfid beeinflusst wird.

¹ l. c.

² l. c.

³ KOENIGSBERGER, SCHILLING, *Amer. Journ. of sc.* [4] 32 (1910), 179.

Tabelle 14.

Die Umwandlung von natürlichem und künstlichem Kuprosulfid in Gegenwart und in Abwesenheit von Kuprisulfid.

Temperatur-Zeitkurven.

[illegible]

Wir untersuchten das künstliche Präparat mit 77.7% Cu (16.0% gelöstes Kuprisulfid) sowie das Präparat mit 78.6% Cu (9.3% gelöstes Kuprisulfid; aber in keinem Falle konnten wir zwischen 30° und 135° irgendeinen Wärmeeffekt auffinden. Wir stellten dann eine Lösung von geringerer Konzentration her, indem wir feingepulvertes Kupro- und Kuprisulfid in bekannten Mengen erhitzen. Diese Gemische wurden zuerst mit etwa 10000 Atmosphären zusammengepreßt, so daß sie einen harten zusammenhängenden Kuchen bildeten. Polierte Flächen solcher gepreßten Gemische ließen deutlich Covellin erkennen; wenn man sie aber mehrere Stunden auf etwa 110° erhitze, war aller Covellin verschwunden und die Homogenität zeigte, daß Auflösung stattgefunden hatte. Zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur wurden diese Präparate fein gepulvert. Typische Kurven an einigen dieser Präparate sind in Tabelle 14 zusammengestellt, daneben sind auch die Kurven für reinen natürlichen und künstlichen Chalcocit aufgenommen. Die Zahlen bedeuten die elektromotorische Kraft des Thermoelements in Zwischenräumen von einer Minute; daneben sind die Unterschiede der einzelnen Ablesungen zusammengestellt.

Die tatsächliche Umwandlungstemperatur verschiedener Kuprisulfid-Chalcocit-Lösungen ist in Tabelle 15 angegeben.

Tabelle 15.

Umwandlungstemperatur von Kuprisulfid-Chalcocit-Lösungen.

Zusammensetzung	Temp.
Umwandlung von Cu_2S	91.1
97% Cu_2S + 3% CuS	93.1
95% Cu_2S + 5% CuS	93.4
94% Cu_2S + 6% CuS	93.6
Nat. Chalcocit von Tularosa Dist., N.-M. (mit 5% CuS) . . .	93.3

Präparate mit acht oder mehr Prozent gelöstem Kuprisulfid zeigten überhaupt keine Wärmetönung. Ebenso konnte eine solche nicht beobachtet werden bei dem Chalcocit von Alaska, der, wie bereits angegeben, etwa 9% gelöstes Kuprisulfid enthält. Dies wurde auch bestätigt durch das elektrische Leitvermögen, wie man aus der Kurve 3 von Fig. 5 erkennt. Der Chalcocit von Tularosa Dist. N.M., zeigte dagegen nach Tabelle 14 eine Wärmetönung bei 93.3°, also bei derselben Temperatur wie eine künstliche Lösung mit 5% Kuprisulfid. Diese Tatsachen scheinen weiterhin unsere Annahme zu stützen, daß die beiden genannten Chalcocite feste Lösungen von Kupro- und Kuprisulfid sind.

Das Verschwinden des Wärmeeffektes bei Präparaten mit mehr als 8% gelöstem Kuprisulfid ist sehr auffallend. Es wird nicht bedingt durch eine einfache „Verdünnung“ der Wärmetönung, denn als wir etwa 15% feingepulverten Bornit dem Kuprosulfid zusetzten, war die Wärmetönung noch leicht aufzufinden. Ein ähnliches Verschwinden des Wärmeeffektes ist bereits beim Pyrrhotin bekannt, aber die dafür von RINNE und BOEKE¹ gegebene Erklärung, daß die Umwandlung zwar stattfindet, aber wegen ihrer Trägheit nicht beobachtet werden kann, ist wahrscheinlich nicht ausreichend. Daraus, daß in unserem Falle zwei Verfahren keinerlei Andeutung über das Auftreten einer Umwandlung gaben, ist wahrscheinlich zu schließen, daß in der Substanz eine Umwandlung nicht stattfindet. Diese Ansicht wird auch aus kristallographischen Gründen gestützt, die später mitgeteilt werden. Eine weitere Untersuchung derartiger Erscheinungen ist wünschenswert.

Bildung und Beschreibung von Kuprosulfidkristallen.

Darstellung von Kuprosulfid auf trockenem Wege.

Um zu beweisen, daß der von uns bei etwa 91° gefundene Umwandlungspunkt wirklich auf den Übergang von rhombischem in reguläres Kuprosulfid zurückzuführen sei, versuchten wir, oberhalb und unterhalb dieser Temperatur Kristalle herzustellen.

Wir erhielten isometrisches Kuprosulfid in gut ausgebildeten Kristallen durch Erhitzung von Kupfersulfid im luftleeren Raum etwa unterhalb seines Schmelzpunktes. Kuprosulfidkristalle wurden auch gebildet durch Erhitzen von Kupfer in Schwefeldampf. Zu diesem Zweck brachten wir zuerst in ein Jenaer Glasrohr Schwefel, führten dann ein inneres Rohr mit dem Kupfer ein, pumpten das Rohr leer und schmolzen es zu. Es erwies sich als zweckmäßig, dies Rohr in einer Stahlbombe zu erhitzen.

Die Kristalle bilden sich bereits bei 125°, aber erst wenn sie bei etwa 275° entstehen, sind sie hinreichend groß und hinreichend getrennt, um Bestimmungen ihrer Symmetrie zu erlauben. Oberhalb 350° konnten nur Kristalle von einer bestimmten Form beobachtet werden, nämlich Würfeloktaeder. Diese Form kann parallel einer Oktaederfläche abgeflacht sein, so daß dicke hexagonale Platten entstehen. Die Oktaederflächen sind fast immer parallel den Seiten gestreift. Zwillingsbildung mit der Verwachsungsebene parallel

¹ Z. anorg. Chem. 53 (1907), 338.

zum Oktaeder ist gewöhnlich. Zwischen 275° und 350° treten gewöhnlich Kristallskelette mit dem Würfeloktaeder auf. Messungen mit dem Goniometer bewiesen die isometrische Symmetrie einiger Kristalle, die auf einem Kupferdraht in Schwefeldampf bei 280° gewachsen waren.

Darstellung von Kuprosulfid aus Lösungen.

Auf nassem Wege stellten wir Kuprosulfid dar durch Erhitzung von Kuprochlorid mit einer 10%igen Natriumsulfidlösung in einem zugeschmolzenen, ausgepumpten Glasrohr. Sobald die beiden Stoffe zusammengebracht wurden, bildete sich ein amorpher Niederschlag; wenn man aber das Rohr etwa 8 Tage auf 250° erhitze, so erhielt man gut ausgebildete Kristalle von Kuprosulfid. Die Analysen ergaben einen Gehalt von 79.45% Cu und 20.61% S, woraus hervorgeht, daß eine kleine Menge von Kuprisulfid vorhanden ist, die wahrscheinlich infolge Oxydation des Kuprochlorids oder des frischgefällten Kuprosulfids entstanden ist. Die Kristalle waren gut ausgebildete Oktaeder, die durch den Würfel etwas verändert waren. Die Oktaederflächen waren in vielen Fällen deutlich abgestuft, in anderen Fällen kaum mehr als gestreift. Wir führten denselben Versuch bei etwa 125° aus, erhielten aber im Laufe eines Monats keine Kristalle.

Sehr kleine Kristalle, die Kuprosulfid ähnlich waren, bildeten sich auch durch Erhitzen von Kupfer mit Natriumthiosulfat auf etwa 110° . Sie waren jedoch so klein, daß sie nicht identifiziert werden konnten.

Da Kuprosulfid etwas in Schwefelwasserstoffwasser löslich zu sein schien, werden Versuche gemacht, Kristalle durch Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel herzustellen. Wir benutzten natürliches Kuprosulfid (Butte, Mont.) sowie künstliches Material. Röhren, in denen sich bei 0° mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Wasser und gepulvertes Kuprosulfid befanden, wurden zugeschmolzen und mehrere Tage auf verschiedene Temperaturen erhitzt. In den auf 200° und 170° erhitzten Röhren bildeten sich gut entwickelte Kristalle. Sie wurden gemessen, und erwiesen sich als isometrisch. Sehr kleine Kristalle, und zwar anscheinend Würfeloktaeder, fanden sich auch in einem Rohr, das 9 Tage auf 125° erhitzt war.

Die bei der Einwirkung von Ammoniumsulfid auf metallisches Kupfer oder Kuprosalze entstehenden Kristalle.

Verschiedene Autoren behaupten, daß sich Kristalle von Kuprosulfid durch Einwirkung von Ammoniumsulfid auf Kupfer unter Ausschluß von Luft bilden. So berichten MERZ und WEITH¹ über die Entstehung von rhombischem Kuprosulfid durch die Einwirkung von gelbem Ammoniumsulfid auf platinplattiertes Kupfer. HEUMANN² beschreibt die Bildung grauer Kristallnadeln mit Metallglanz und der Zusammensetzung von Kuprosulfid durch Einwirkung von farblosem Ammoniumsulfid auf Kupfer. Er fand, daß diese Reaktion von der Entwicklung von Wasserstoff begleitet wird, und daß sich eine beträchtliche Menge von Kupfer in der Lösung befindet.

PRIWOZNIK³ bestätigte auch diese Beobachtungen.

Wir wiederholten diese Versuche und erhielten die unten beschriebenen Kristalle, die dem Kuprosulfid in der Farbe ähnlich sind, durch Behandlung von Kupfer⁴ mit Ammoniumsulfid bei verschiedenen Temperaturen (bis 125°) in luftleeren Röhren. Diese Kristalle bilden sich sehr leicht, selbst bei Zimmertemperatur unter Entwicklung eines Gases; in der Lösung findet man reichlich Kupfer, woraus sich eine beträchtliche Löslichkeit dieser Kristalle in Ammoniumsulfid ergibt. Große Mengen von gut entwickelten, aber kleineren Kristallen derselben Zusammensetzung erhält man, wenn eine Lösung von Kuprochlorid in konzentriertem Ammoniak, die sorgfältig gegen Oxydation geschützt ist, der Einwirkung von Schwefelwasserstoff unterworfen wird. Es bildet sich sogleich ein voluminöser amorpher Niederschlag, und wenn man Schwefelwasserstoff dauernd durch die Lösung leitet, so wird er bei Zimmertemperatur in etwa 20 Minuten kristallinisch.

Dasselbe kristallisierte Produkt erhält man auch, wenn man Kuprosulfid in einem geschlossenen Rohr mit Ammoniumsulfid stehen läßt.

Alle diese Präparate jedoch sind nicht Kuprosulfid, wie die älteren Beobachter behauptet haben, sondern eine Verbindung, die außer Kupfer und Schwefel auch Ammonium enthält. Dies ergibt sich aus den folgenden Analysen verschiedener Präparate.

¹ *Zeitschr. f. Chem.* 12 (1869), 241.

² *Ann. d. Chem.* 173 (1874), 22; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 6 (1873), 21.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 6 (1873), 1291.

⁴ Ein Teil des Kupfers fand sich immer unverändert.

Tabelle 16.

Zusammensetzung der Kristalle aus Ammoniumsulfidlösungen.

Nr.	1	2	3	Berechnet für $\text{Cu}_7(\text{NH}_4)\text{S}_4$
Cu	75.19	75.18	75.39	75.25
S	21.65	21.46	—	21.67
NH_4	3.04	—	—	3.06
Summe	99.88	—	—	100.00

Nach diesen Analysen ist die Zusammensetzung der kristallisierten Verbindung $\text{Cu}_7(\text{NH}_4)\text{S}_4$.

Die Kristalle von mehreren Präparaten wurden gemessen.

In einem Falle, wo sie sich bei gewöhnlicher Temperatur aus metallischem Kupfer gebildet hatten, waren die Kristalle rauhe Prismen mit der größten Abmessung von 2.0×0.5 mm. Von etwa 50 waren nur drei zur Messung geeignet. In einem anderen Präparat waren die Kristalle viel kleiner, aber sehr glänzend. Die größten waren Nadeln von etwa 3 mm Länge und 0.1 mm Durchmesser. 12 Kristalle wurden gemessen, wobei sich keine Unterschiede zwischen den Winkeln der beiden Präparate ergaben. Es waren alles tetragonale Prismen, die von einer rauhen Basis und einem Trapezoeder begrenzt waren. Wenngleich die beiden Begrenzungen nicht bei einem einzigen Kristall gemessen werden konnten, zeigte doch die mikroskopische Prüfung die Begrenzung an beiden Enden und keine Symmetrieebene. Zwei Prismen (100) mit schmälere, fein in der Längsrichtung gestreiften Flächen, und (110) wurden gefunden. Das Trapezoeder fand sich über dem ditetragonalen Prisma (410), das nicht beobachtet werden konnte. Aus 12 guten Signalen ergab sich, als Mittelwert des beobachteten Winkels $(001) \wedge (411)$ $57^\circ 33'$. Die äußersten Werte waren $57^\circ 9'$ und $57^\circ 47'$. Für den Winkel $(100) \wedge (410)$ waren die entsprechenden Werte $13^\circ 55'$, $14^\circ 40'$, $13^\circ 30'$. Dieser Winkel ist theoretisch $14^\circ 2'$. Demnach ist $c = 1.526$. Man fand sowohl rechte wie linke Kristalle.

Bei einer anderen Probe von mikroskopischen Kristallen, die bei 80° gebildet waren, fand man rechteckige Prismen, die alle begrenzt waren von einer steilen Pyramide, welche einen Winkel von $24^\circ \pm 1^\circ$ mit der Vertikalachse bildete. Diese Kristalle entsprechen dem Einheitsprisma (110) und der Einheitspyramide (111) der gemessenen Kristalle.

Kristallographische Beziehungen der isometrischen und rhombischen Form von Kuprosulfid.

Teilung und Ätzspaltung.

Gemessene und orientierte Chalcocitkristalle von Bristol, Conn., zeigten keine Spur der angegebenen prismatischen Spaltbarkeit, selbst nicht, wenn man sie ätzte. Eine augenscheinliche basale Spaltbarkeit beobachtete man an drei Kristallen, konnte sie jedoch an mehreren anderen nicht auffinden. Subparallele oder möglicherweise verzwillingte Gruppen haben eine basale Pseudospaltbarkeit.

Bekannte Flächen von verschiedenen dieser Kristalle wurden in Salpetersäure von verschiedenen Konzentrationen geätzt. Eine sehr ausgesprochene basale Ätzspaltbarkeit entwickelte sich auf allen Flächen, die der Basis nicht allzunahe parallel waren. Auf der Basis zeigte sich eine deutliche, aber viel schwächere Ätzspaltbarkeit, parallel zu dem Frontpinakoid. Auf Schnitten, die zur Basis hinreichend geneigt sind, um eine gute Entwicklung der basalen Ätzspaltbarkeit zu liefern, kann die Ätzspaltbarkeit des Frontpinakoids praktisch verschwinden. Sehr wenige Körner des reineren massiven Chalcocits und der künstlichen Aggregate, die aus Schmelzen im luftleeren Raum entstanden, zeigen mehr als die eine Art von Ätzlinien.

Die isometrische, bei hoher Temperatur gebildete Form von Kuprosulfid zeigt keine deutliche Ätzspaltbarkeit. Viele Versuche wurden gemacht, durch Ätzen natürlicher oder künstlicher Präparate bei 100° und darüber, nachdem sie mehrere Minuten auf 120° erhitzt waren, eine solche Spaltung hervorzurufen. Sowohl verdünnte Salpetersäure wie konzentrierte Schwefelsäure, die mit etwa $\frac{1}{10}$ ihres Volumens Salpetersäure verschiedener Konzentration versetzt war, kamen zur Anwendung. Die einzigen Ätzungen, die zustande kamen, schienen Strukturen zu folgen, die bereits in den Kristallen vor ihrer Erhitzung vorhanden waren, also etwa der Pseudospaltbarkeit und beginnender Spaltbarkeit in den natürlichen Kristallen, und oktaedrische Absonderungsflächen auch bei künstlichen Kristallkörnern.

Ätzspaltbarkeit und das Herausätzen von Teilungsflächen sind sehr verschiedenartig. Die Teilungslinien sind in Wirklichkeit gerade Grenzen zwischen den Körnern und sie ätzen sich auch wie solche Grenzen. Nur eine begrenzte Anzahl, die gewöhnlich viel weiter und viel weniger unterbrochen sind als Spaltlinien, kann vorhanden sein.

Kuprosulfid mit mehr als 8% gelöstem Covellin, das sich bei hoher Temperatur gebildet hat, zeigt, wenn man es bei gewöhnlicher Temperatur ätzt, nicht die charakteristische Ätzspaltbarkeit der rhombischen Form (Chalcocit), sondern Ebenen der oktaedrischen Teilung werden mehr oder weniger deutlich herausgeätzt. Diese Teilung ist ausgesprochener in Massen, die nach dem Schmelzen abgekühlt sind, besonders wenn eine große Menge von gelöstem Covellin vorhanden ist.

Dieser Beweis, daß in diesen festen Lösungen keine Umwandlung stattfindet, zusammen mit dem ähnlichen Beweis aus den Erhitzungskurven und den Bestimmungen des Leitvermögens, ist sehr überzeugend. Wenn weniger als 8% Covellin vorhanden sind, entwickelt sich die rhombische Ätzspaltung infolge der Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch nach den thermischen Daten zu erwarten ist. Wenn feste Lösungen mit selbst 15% Covellin gerade unterhalb 91° kristallisiert werden könnten, so würden sie sich wahrscheinlich ätzen wie gewöhnlicher Chalcocit.

Relative Orientierungen.

Wenn ein bei hoher Temperatur gebildeter isometrischer Kristall bei gewöhnlicher Temperatur geätzt wird, nachdem er eine Umwandlung in eine rhombische Form erfahren hat, so findet man, daß die rhombische basale Ätzspaltung eine bestimmte Beziehung zu den isometrischen Achsen besitzt, auch wenn der ursprüngliche Kristall nach der Umwandlung in ein Aggregat verschiedener rhombischer Individuen übergegangen ist. Auf einer Oktaederfläche stehen diese Spaltlinien eines jeden neuen Kornes normal zu einer der Kanten des Oktaeders. Auf einer Würfelfläche sind sie parallel zu einer Kante oder zu einer Diagonale. So entspricht die Basis des rhombischen Kristalls einer Dodekaederebene, und sechs verschieden orientierte Kristalle können alle dieselbe Orientierung in bezug auf die isometrischen Achsen besitzen. Wenn wir weiter annehmen, daß die *a*-Achse des rhombischen Kristalls eine der isometrischen Achsen ist, so kommen alle Hauptformen der beiden Kristalle nahezu oder vollständig zur Koinzidenz. Die maximale Abweichung 5° liegt zwischen dem Prisma (120) und den entsprechenden Dodekaederflächen. Diese Abweichung kann verglichen werden mit dem Unterschied von 10° zwischen den Basen der beiden monoklinen Pyroxine Diopsid und Wollastonit.